ÜBER DIE

CYANVERBINDUNGEN

DER

PLATINMETALLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

CARL ALEXANDER MARTIUS.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

GÖTTINGEN. 1860.

DRUCK DER DIETERICHSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

(W. FR. KAESTNER.)

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0116

Die nachstehende Abhandlung, die ich hoher philosophischer Facultät zu Göttingen als Inaugural-Dissertation vorzulegen die Ehre habe, enthält eine, wie ich denke, vollständige Zusammenstellung Alles dessen, was über die Cyanverbindungen der Platinmetalle bis jetzt bekannt gewesen ist. Die grossen Lücken, die sich hier noch fanden, habe ich, besonders bei dem Osmium und Iridium, wenigstens theilweise durch eigene Untersuchungen auszufüllen gesucht. Die Resultate finden sich in der folgenden Aufstellung an ihrem Orte eingeschaltet. Da ich mir das Material zu dieser Arbeit aus Platinrückständen selbst dargestellt habe, so wird es nicht unangemessen sein, eine kurze Beschreibung des Verfahrens, dessen ich mich hierbei bedient habe, vorauszuschicken. Das seltene und kostbare Material dazu verdanke ich grösstentheils der gütigen Vermittelung des Herrn v. Kockscharow in St. Petersburg. Meine Arbeiten wurden im Laboratorium des Herrn Prof. Wöhler ausgeführt, dem ich für die Theilnahme, die er mir während meines $2\frac{1}{2}$ jährigen Aufenthaltes auf der Georgia Augusta bewiesen hat, meinen wärmsten Dank ausspreche.

ÜBER DIE VERARBEITUNG VON PLATINRÜCKSTÄNDEN.

Unter den sogenannten Platinrückständen versteht man den unlöslichen Rest, welcher beim Auflösen der rohen Platinerze in Königswasser zurückbleibt. Er ist das Material zur Darstellung der selten vorkommenden Platinmetalle und besteht zum grössten Theile aus Platin-Iridium, Osmium-Iridiumkörnern, Rhodium-Ruthenium-haltendem Iridium nebst Spuren von Gold-Platin und Palladium, verunreinigt je nach der Gangart durch Magnet-Chrom- und Titan-Eisenstein, Quarz, Hyacinth, und Spinell etc. Die Verarbeitung dieser Rückstände und die Reindarstellung der einzelnen Platinmetalle daraus ist eine der zeitraubendsten, umständlichsten und zugleich unsichersten Aufgaben, welche irgend wie dem Chemiker gestellt werden kann. Ich suchte durch Combination der zahlreichen bis jetzt empfohlenen Trennungsmethoden einen möglichst einfachen Weg zur Verarbeitung des mir zu Gebote stehenden russischen Platinrückstandes einzuschlagen.

Die bisher bekannten Methoden liefen alle darauf hinaus, den rohen, noch mit Erzen verunreinigten Rückstand direct zu verarbeiten.

Nachdem aber Deville und Debray[1]) gezeigt haben, dass man durch Verschlackung dieser Beimengungen

1) Annales de chimie et phys. III Ser. I—VI 1859.

die Platinmetalle ziemlich rein erhalten kann, lag es auf der Hand, dass eine solche Reinigung des Rohmaterials vor Allem vorzunehmen sei. —

Zu dem Zwecke wird der Rückstand möglichst fein gepulvert, (dies kann sehr bequem in einer eisernen Pulverisir-Trommel geschehen) und die grösseren Körner von Osmium-Iridium von dem feinsten Pulver abgeschlämmt (ich erhielt aus 15 Unzen Rückstand gegen 15 Grm. reines Osmium-Iridium.) Das abgeschlämmte Pulver wird getrocknet und bei gelinder Hitze zur Verjagung aller Feuchtigkeiten in einem verschlossenen Tiegel schwach geglüht. Darauf wird es mit 1 Theil feingranulirtem Blei und $1^1/_2$ Theil Bleiglätte gemischt und das Gemenge in einen hessischen Schmelztigel mit möglichst dickem Boden gebracht. Er wird in einen Windofen gesetzt, langsam angefeuert und wenn die Kohlen alle in Gluth sind, das Feuer verstärkt. Sobald der Tiegel in heftiger Rothgluth ist, wird der Deckel abgenommen, die etwas zähflüssige Masse einige Male umgerührt, und noch mehr Feuer gegeben, bis die Masse eben leichtflüssig erscheint. Ist das der Fall so wird der Tiegel aus dem Feuer genommen, einige Male vorsichtig umgeschüttelt und dann erkalten gelassen.

Bei dieser Operation werden alle Silicate und Erze sowie die Metalle, welche leichter oxydirbar sind wie das Blei, verschlackt, die Platinmetalle dagegen, sinken vermöge ihrer specifischen Schwere zu Boden und sammeln sich in dem geschmolzenen Bleiregulus an. Wird dabei vorsichtig verfahren, so kann man aus dem Gewichte dieses Regulus schon beiläufig auf die Reichhaltigkeit der Rückstände an edlen Metallen schliessen.

Mehr als 300 bis 400 grm. Platinrückstände auf

einmal in dieser Weise zu bearbeiten, ist gewagt, da die Böden der Tiegel sonst leicht durchlöchert werden.

Nachdem dieser Bleiregulus von allen Schlackentheilen gereinigt ist, wird er mit Salpetersäure, die mit $1^1/_2$ facher Menge Wasser verdünnt ist, übergossen und bei gelinder Wärme gelöst. Die Lösung enthält meist etwas Kupfer und Palladium. Der durch Decantation ausgewaschene Rückstand besteht aus feinem schwarzen Metall-Pulver von Iridium, Rhodium und Ruthenium und aus feinen Körnchen und Schüppchen von Osmium-Iridium, welch' letzteres durch Schlämmen ziemlich rein erhalten werden kann. Das schwarze Pulver kann nun gleich verarbeitet werden, das Osmium-Iridium dagegen muss mit den schon beim Schlämmen des rohen Rückstandes erhaltenen grössern Körnern zuerst in fein vertheilten Zustand gebracht werden. Da dies wegen seiner grossen Härte nicht gepulvert werden kann, so wird es in einem Kohlentiegel [1]) mit seinem doppelten Gewichte granulirtem Zink zusammen geschmolzen und dieses Gemenge in starker Weissglühhitze bis zur Verjagung von allem Zink erhitzt. Bei dieser Operation wird das Osmium-Iridium zuerst vom Zink aufgelöst und bleibt dann als feines schwarzes Metallpulver zurück.

Hat man sich die Platinmetalle nun auf diese Weise von den fremden Beimengungen gereinigt und in fein vertheilten Zustand gebracht, so schreitet man zur Trennung der einzelnen Metalle.

Zuerst wird das Osmium-Iridium in einer starken Glasröhre im Sauerstoffgasstrom bis zur Verflüchtigung

1) Solche Kohlentiegel sind gut und billig zu beziehen von Kaiser u. Schmidt in Berlin.

aller Osmiumsäure erhitzt. Die sich verflüchtigende Säure sammelt man in einer gut gekühlten Vorlage auf. Sie kann als vollständig rein betrachtet werden. Der Glührückstand und das feine Iridiumpulver wird dann mit dem gleichen Gewichte Kochsalz gemischt und nach Wöhler's Methode mit Chlorgas aufgeschlossen. Die erhaltene dunkelbraune Lösung der Doppelchloride der Platinmetalle versetzt man mit etwas Salzsäure und $^1/_4$ des Volumens gewöhnlicher Salpetersäure und distillirt in einer Retorte bis auf $^1/_3$ ab. Dabei geht alles Osmium als Osmiumsäure mit den Wasserdämpfen über und wird in Ammoniak aufgesammelt. Aus dieser Lösung von osmiumsaurem Ammoniak gewinnt man das Osmium einfach durch Eindampfen und Glühen mit Salmiak als bläulich schwarzes Pulver.

Die noch warme Lösung der Doppelchloride wird mit dem gleichen Volumen einer gesättigten Salmiaklösung versetzt, und dadurch alle Platinmetalle als Ammonium-Doppelchloride gefällt.

Nach zweitägigem Stehenlassen wird die Mutterlauge, die meist Eisensalmiak mit Spuren von Iridium und Rhodium und Gold enthält, von dem rothbraunen Niederschlage abgegossen und darauf so lange mit Salmiaklösung ausgewaschen, als dieselbe noch roth gefärbt durchläuft. Das Waschwasser enthält alles Rhodiumsalz.

Der durch Platinchlorid und Ruthenchlorid verunreinigte Iridiumsalmiak wird nun getrocknet und dann mit dem anderthalbfachen Gewichte Cyankalium (nach Liebig's Methode bereitet) in einem geräumigen Porzellantiegel zusammengeschmolzen. Hierbei werden alle Doppelchloride in Cyanide umgewandelt; 10 bis 15 Minuten sind zu dieser Umwandlung nöthig. Wenn

die Masse in vollem Flusse ist, wird sie auf eine Porzellanschaale ausgegossen und nach dem Erkalten in möglichst wenig Wasser gelöst und filtrirt.

Die gelbe Lösung versetzt man in der Wärme mit soviel verdünnter Salzsäure, dass alles freie Cyankalium zerstört wird, und fällt darauf die Cyanide der Platinmetalle mit schwefelsaurem Kupferoxyd aus. Der violette Kupferniederschlag, welcher grösstentheils aus Platincyankupfer und Iridcyankupfer besteht, wird zuerst durch Decantation, darauf auf einem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen und endlich mit kochender Ätzbarytlösung zersetzt. Dabei werden die Bariumdoppelcyanüre gebildet unter Abscheidung von Kupferoxyd.

Nichts ist leichter als aus dieser Lösung die beiden Bariumdoppelcyanüre durch einfache Krystallisation zu trennen. Da das Bariumplatincyanür in kochendem Wasser nämlich viel leichter löslich ist als in kaltem, so scheidet sich dieses Salz aus der Lösung zuerst vollständig aus und erst darnach kann das Iridiumsalz in Krystallen erhalten werden.

Das Platinsalz ist von dem weissen Iridiumsalze, seiner prächtigen Farbe und Krystallform wegen leicht zu unterscheiden und die Trennung der beiden Metalle gelingt auf die Weise vollständig.

Die geringe Menge des Rutheniumcyankaliums findet sich in der Mutterlauge des Iridiumsalzes. Allenfallsige Beimengung von Rhodiumsalz kann, wie wir unten sehen werden, durch Essigsäure ausgefällt werden.

Schon Berzelius [1]) bekam beim Fällen von Palladium mit Cyanquecksilber das Cyanpalladium, einen wenig characteristischen Niederschlag. Beim Zusammenkrystallisiren der Lösungen von Blutlaugensalz und Platinchlorid erhielt Ittner [2]), dem wir die Entdeckung vieler wichtiger Cyanide verdanken, ein Platin, Kalium und Cyan haltendes Salz, dessen Natur er jedoch nicht zu erkennen schien. L. Gmelin, der Entdecker der Ferridcyanreihe zeigte, dass beim Glühen von Platinschwamm mit Ferrocyankalium eine diesem Salze analoge Verbindung entstehe, in welcher das Eisen durch Platin vertreten wird. Er beschrieb diesen Körper, welcher bald allgemein unter dem Namen Gmelin'sches Salz bekannt wurde, in seinem Lehrbuche [3]) und stellte für ihn die Formel $KPtCy^2 + 3HO$ auf. Sowohl durch ihr merkwürdiges chemisches Verhalten, als auch durch ihr prächtiges Farbenspiel zog diese Verbindung bald nicht nur das Interesse der Chemiker auf sich, sondern sie wurde auch auf dem Gebiete der Optik von Bedeutung, weil an ihr zuerst durch Haidinger die Lehre von der Körperfarbe begründet wurde.

Zu der Zeit als Gmelin sich mit der Untersuchung dieses Salzes beschäftigte, arbeitete Wöhler in dessen Laboratorium. Er sah die schöne Verbindung unter seinen Augen entstehen und liess dadurch angeregt später, bei Gelegenheit einer grössern Arbeit über die Trennung der Platinmetalle, durch seinen Schüler,

1) (1828) Berzelius, Pogg. Ann. Phys. Chem. Bd. 13 p. 461.
2) Berzelius, Jahresbericht III, p. 45.
3) Gmelin Handbuch 1te Aufl. p. 1456.

Booth [1]), die Einwirkung des Ferrocyankaliums auf fein vertheiltes Iridium in der Glühhitze studiren. Dabei wurde er der Entdecker einer dem Gmelin'schen Salze analogen Iridiumverbindung. Aber Mangel an Material erlaubten ihm nicht diese Verbindung einer Analyse zu unterwerfen.

Rammelsberg [2]) bestätigte die von Gmelin für das Kaliumplatincyanür aufgestellte Formel, stellte durch Lösen des von Berzelius beschriebenen Cyanpalladiums in Cyankalium das Kaliumpalladiumcyanür dar und lieferte eine Analyse des Kaliumiridiumcyanürs, welches er nach der Formel IrCy, 2 KCy zusammengesetzt betrachtete, die sich jedoch später nicht bestätigte. Lange Zeit waren nun keine weiteren Untersuchungen über diese merkwürdigen Verbindungen bekannt geworden; selbst die so nahe liegende Einwirkung des Chlors auf das Gmelin'sche Salz, welche Gmelin selbst auffallender Weise (wiewohl er ja beim Blutlaugensalz diesen Process zuerst angab) unterlassen hatte, wurde erst auf Wöhler's Veranlassung durch E. Knop [3]) versucht. Letzterer verfolgte die Einwirkung des Chlors auf einige Metalldoppelcyanüre. Er machte dabei den Anfang mit dem Gmelin'schen Salze, für dessen Darstellung er auch eine neue Methode angab. Die Behandlung des Kaliumplatincyanürs mit Chlor gab ihm, wie vorauszusehen war, eine durch Farbenpracht ausgezeichnete Sesquicyanverbindung. Bald darauf theilte Meillet [4]) eine sich später als unbrauchbar erweisende

1) Woehler. Pogg. Ann. Phys. Chem. Bd. 31. p. 161. auch Journ. f. pr. Chem. Bd. 41 p. 184.

2) (1837) Rammelsberg, Pogg. Ann. Phys. Ch. Bd. 42 p. 140.

3) (1842) Knop Ann. Chem. Pharm. Bd. 43 p. 111.

4) (1843) Meillet, nouveau Journ. d. Pharm. III p. 444.

Methode zur Gewinnung des Gmelin'schen Salzes mit. Knop [1]) setzte im Verein mit Schnedermann seine Untersuchungen fort. Sie beschrieben das Ammoniumplatincyanür, so wie einige schön krystallisirende Verbindungen von Platindoppelcyanüren mit Ammoniak. Auch zeigten sie, dass Königswasser das Kaliumplatinsesquicyanid in Platinsesquicyanid - Chlorkalium ($Pt^2 Cy^3$, KCl) verwandelt. Obwohl sie ihre Arbeit nur als vorläufig bezeichneten und man daher erwarten konnte, dass eine weitere, auch die übrigen Platincyanmetalle berücksichtigende Untersuchung folgen würde, so war dies doch nicht der Fall. Daher kam es denn, dass erst auf Redtenbacher's Veranlassung Quadrat [2]) diesen Verbindungen seine Aufmerksamkeit schenkte. Er stellte sich das Kaliumplatincyanür nach Knop's Methode dar, erhielt aber dabei ein Salz, welches nach seiner Analyse die Formel $Pt^5 K^6 Cy^{11}$ besass. Durch die geeigneten Operationen stellte er aus diesem Kaliumsalze die entsprechenden Natrium, Barium, Strontium, Calcium, Magnesium, Kupfer und Quecksilber Verbindung dar, welche er, ohne sie alle einer Analyse unterworfen zu haben, sämmtlich nach der allgemeinen Formel $Pt^5 Cy^{11} M^6$ zusammengesetzt betrachtete. Diese Verbindungen, die er als prächtige mit dem ausgezeichnetsten Pleochroismus begabte Substanzen beschrieb, zogen sowohl das Interesse der Physiker, wie auch der Chemiker auf sich. Bald erschien eine Untersuchung von Haidinger über den Flächenschiller des herrlich gefärbten Magnesiumsalzes.

So werthvoll die Quadrat'schen Untersuchungen

1) (1846) Knop u. Schnedermann, Journ. für pract. Chemie. Bd. 37 p. 461.

2) (1847) Quadrat Ann. Chem. Pharm. Bd. 3. pag. 64.

auch waren, so ausgezeichnet die analytischen Resultate mit den aufgestellten Formeln stimmten, so erregten doch eben diese Formeln, gleich nach dem Erscheinen der Arbeit, nicht geringes Erstaunen beim chemischen Publikum, und wir finden dieselben von mehreren ausgezeichneten Chemikern, wie Laurent[1]), Liebig[2]), Svanberg[3]) angezweifelt. Quadrat gab zwar in einer bald darauf erscheinenden Note[4]) zu, dass seine Salze nicht ganz rein gewesen seien, blieb aber doch bei der Ansicht stehen, dass die von ihm aufgestellte Reihe von Platincyanüren existire. Zwei Jahre später[5]) beschrieb er endlich Salze welche nach der Formel $PtCy^2M$ zusammengesetzt waren, und also dem Gmelin'schen Salze entsprachen. Zugleich sprach er die Vermuthung aus, dass nicht nur zwei sondern noch mehrere Reihen von Platindoppelcyanüren existirten. Es leuchtete ein, dass die Quadrat'schen Arbeiten einer Bestätigung bedurften. Mit Ausnahme zweier Analysen des Kaliumplatincyanürs von Gerhardt[6]) und Schrötter[7]), die beide mit der Gmelin'schen Formel übereinstimmten, wurden lange Zeit keine Untersuchungen über diese merkwürdige Gruppe von Verbindungen bekannt.

Endlich erschien 1850 eine gründliche Revision der

1) (1847) Liebig und Kopp. Jahresbericht 1847—48. p. 484

2) ebendas. p. 482—484.

3) Svanberg Jahresbericht XXVIII. p. 147.

4) Quadrat. Ann. Chem. Pharm. Bd. 65. p. 249.

5) (1849) Sitzungsbericht k. k. Academie Wien, math. naturw. Cl. 1849. p. 10.

6) (1850) Laurent und Gerh. Compt. rend. 1850; pag. 146.

7) (1849) Sitzungsber. d. k. k. Academie. Wien math. nat. Cl. II, p. 320.

Quadrat'schen Arbeit von Schafarik [1]). Dieser hatte zuerst die Absicht, die von Knop entdeckte Platinsesquicyanidreihe zu verfolgen. Er sah aber bald die Mängel der Quadratschen Untersuchungen ein und wiederholte dessen Analysen. Das Resultat dieser geistreichen, gründlich durchgeführten Arbeit war, dass die sämmtlichen von Quadrat beschriebenen Salze nach der Formel des Gmelin'schen Salzes, zusammengesetzt seien und dass keine zweite Reihe von Doppelcyanüren existire.

Obwohl sich Schafarik am Schlusse seiner Abhandlung ausdrücklich die Bearbeitung der von Knop entdeckten Platinsesquicyanidreihe vorbehalten hatte, erschien doch kurz nachher eine Beschreibung einiger dieser Salze von Weselsky [2]). Letzterer hoffte eigentlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf die einfachen Platincyanmetalle Verbindungen zu erhalten, in denen irgend eine niedrige Oxydationsstufe des Stickstoffs in die Verbindung eingetreten wäre, und welche also eine den Nitroprussiden analoge Zusammensetzung haben sollten. Es zeigte sich aber, dass statt der gewünschten Nitroverbindungen nur die Sesquicyanidverbindungen gebildet werden. Ausserdem untersuchte er das gelbe Magnesiumplatincyanür mit 6 Aeq. Wasser und das Wasserstoffplatincyanür mit 5 Aeq. Wasser.

Claus beschrieb am Schlusse seiner berühmten „Beiträge zur Kenntniss der Platinmetalle [3])" einige

1) Sitzungsber. d. k. k. Academie mathem. naturw. Cl. Band 17 p. 57.

2) (1856) Weselsky Sitzungsber. der k. k. Academie, Wien, math. naturw. Cl. Bd. XX, p. 283.

3) Claus Beiträge zur Kenntniss der Platinmetalle. Dorpat.

Kaliumdoppelcyanüre der seltenern Platinmetalle und v. Thann [1]) endlich entdeckte das Platincyanaethyl.

Ueber die krystallographischen und optischen Verhältnisse der Platincyanüre hat uns besonders der leider für die Wissenschaft zu früh verstorbene Grailich [2]) treffliche Beobachtungen geliefert, welche er in einer, von der Wiener Akademie gekrönten Preisschrift veröffentlichte. Auch Haidinger, Stockes, Schabus [3]) und Murmann und Rotter [4]) lieferten einige Beiträge über die krystallo-optischen Verhältnisse dieser Körper.

Man ersieht aus den angeführten Abhandlungen, dass eigentlich nur die Cyanüre des Platins bis jetzt genauer studirt sind, obwohl selbst hier noch manche Lücke auszufüllen ist, und dass die Cyanüre der übrigen Metalle noch eine gründliche Bearbeitung verdienen.

1) (1858) v. Thann Ann. Chem. Pharm. Bd. 107. p. 315.

2) (1858) Grailich krystallographisch optische Unters. Wien.

3) (1830) Sitzungsber. d. k. k. Acad. Wien naturw. Cl. Band 4. p. 569.

4) (1859) ebendas. Bd. 34 p. 178.

I. CYANÜRE DES OSMIUM'S.

Osmiumcyanür (OsCy). Wird irgend eines der unten näher beschriebenen Osmium - Doppelcyanüre mit concentrirter Salzsäure erwärmt, so fällt nach längerem Kochen, unter Entwickelung von Blausäure, ein dunkelvioletter Niederschlag aus, der Osmiumcyanür zu sein scheint. Die Zersetzung wäre darnach folgende:

$$OsCy, 2MCy + 2ClH = OsCy + 2MCl + 2CyH.$$

Ob die blaue Substanz, welche sich bildet, wenn Wasserstoffosmiumcyanür der Luft dargeboten wird, mit dieser Verbindung identisch ist, konnte ich bis jetzt nicht ermitteln. Bekanntlich haben Reimann und Carius [1]) jüngst nachgewiesen, dass die Zersetzung des Ferrocyanwasserstoffs an der Luft, durch Sauerstoffaufnahme bedingt wird nach der Gleichung

$$7(FeCy, 2HCy) + 2O = 12HCy + 2HO + FeCy, 3Fe^2Cy^3;$$

Die Zersetzung des Wasserstoffosmiumcyanürs scheint mir eher auf einer einfachen Spaltung in Osmiumcyanür und Blausäure zu beruhen, als auf einer solchen Oxydation. Mit 2 Aeq. Cyanwasserstoff bildet diese Verbindung das:

Wasserstoffosmiumcyanür (OsCy, 2CyH). Ich konnte zur Bildung dieser Verbindung denselben Weg befolgen,

1) Ann. Chem. Pharm. Bd. 113 p. 41.

den Liebig zur Gewinnung des Ferrocyanwasserstoffs angiebt. Während nämlich die Doppelcyanüre des Platins, Palladiums, Iridiums und Rhodiums mit concentrirter Salzsäure behandelt, keine Wasserstoffsäure geben, liefern die Doppelcyanüre des Osmiums und Rutheniums, mit dieser Säure behandelt, direct die Wasstoffverbindungen. Z. B.

$$OsCy\ 2KCy. + 2\ ClH = OsCy,\ 2HCy + 2KCl.$$

Ich mischte zu ihrer Darstellung eine kaltgesättigte Lösung von Osmiumcyankalium mit dem gleichen Volumen rauchender Salzsäure in einem hohen, mit Glasstöpsel versehenen Cylinder, schüttelte die Flüssigkeit tüchtig um, liess absetzen und brachte die Wasserstoffverbindung, welche sich in kleinen weissen Schüppchen ausgeschieden hatte, auf ein mit Salzsäure von jeder Spur Eisen befreites Filter. Sie wurde mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen, darauf in Alkohol gelöst, aus welcher Lösung sie durch Ueberschichtung mit Aether in wasserhellen, herrlich glänzenden, säulenförmigen Kryställchen gewonnen werden konnte. Diese gehören dem monotrimetrischen System an, sind wasserfrei und scheinen auch in keiner Weise hydrirte Verbindungen eingehen zu wollen. In trocknem Zustande sind sie vollkommen luftbeständig, im feuchten dagegen zersetzen sie sich unter Zurücklassung des oben erwähnten blauen Cyanürs. Von Wasser sowohl wie von Alkohol werden sie leicht gelöst, dagegen bewirken schon kleine Mengen Aether, die solchen Lösungen zugesetzt werden, die Fällung der Verbindung. Sie reagirt sehr stark sauer auf Pflanzenfarben, besitzt ebenfalls einen sauren, metallisch-adstringirenden Geschmack und treibt aus kohlensauren Salzen die Kohlensäure aus.

Zur Analyse dieser Substanz wurde dieselbe mit Ammoniak neutralisirt, darauf mit Salmiak vermischt und bei schwacher Glühhitze im Wasserstoffgasstrom zersetzt.

I. 0,2330 grm. Substanz lieferten 0,1290 grm. metallisches Osmium, entsprechend 55,35 Proc.

Dies stimmt gut mit der folgenden Formel:

	berechnet: OsCy, 2HCy.			gefunden:
Os	99,5	55,44	Proc.	55,35 Proc.
3Cy	78,0	43,45	»	—
2H	2,0	1,11	»	—
	179,5	100,00		

Kalium-Osmiumcyanür (OsCy, 2KCy + 3HO). Dieses Salz, von dessen Existenz schon Claus Notiz giebt, ist von dem höchsten Interesse. Es besitzt, wie wir sehen werden, nicht nur gleiche chemische Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Kalium-Eisencyanür, sondern selbst gleiche Krystallgestalt und gleiche Abnormitäten im optischen Verhalten. Claus führt im Allgemeinen an, dass die Kaliumdoppelcyanüre der Platinmetalle am einfachsten durch Zusammenschmelzen der Doppelchloride mit Cyankalium erhalten werden. Wenn man diese Methode auch bei den Doppelcyanüren der übrigen Platinmetalle mit Vortheil anwenden kann, so ist dieselbe doch bei dem Osmiumsalze nicht zu empfehlen. Sie ist umständlich, weil man zuerst Kalium-Osmiumchlorid bereiten muss, während doch unter allen Umständen die Osmiumsäure am leichtesten rein erhalten werden kann. Desshalb versuchte ich diese Verbindung zur Darstellung des Kaliumdoppelcyanürs anzuwenden. Ich löste reine Osmiumsäure (erhalten durch Glühen von fein vertheiltem Osmium-Iridium in Sauerstoffgas) in soviel

concentrirter Kalilauge auf, dass die Lösung eben noch alkalisch reagirte. Diese dunkelrothbraune Lösung von osmiumsaurem Kali wurde mit der entsprechenden Menge (auf 1 Thl. OsO^4, $1^1/_4$ Thl. KCy) Cyankalium versetzt. Dabei nahm die Lösung eine immer dunklere Farbe an, bis sie endlich grünlich schwarz wurde. Vergebens suchte ich aus dieser Lauge durch Krystallisation das erwünschte Salz zu erhalten. Es scheinen die Zersetzungsproducte des freien Cyankaliums die Krystallisation zu verhindern und die Ausscheidung von Osmiumoxyd zu veranlassen. Als ich aber die Lösung vorsichtig zur Trockne verdampfte und die grünlich-schwärzliche Salzmasse in einem bedeckten Porcellantiegel bei gelinder Hitze, bei welcher die Masse nicht zum Schmelzen kam, calcinirte, nahm sie zuerst eine gelbe, darauf eine weisse Farbe an. Nach dem Auflösen derselben in möglichst wenig kochendem Wasser und Filtriren, hatte ich bald die Freude, das Salz in ziemlich grossen Krystallplatten anschiessen zu sehen, die noch durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt wurden. Ich erhielt auf diesem Wege gegen 40 grm. reines Salz.

Die Mutterlauge wurde, um das überschüssige Cyankalium zu zerstören, so lange gekocht, als sich Ammoniak entwickelte und lieferte noch weitere Mengen des Salzes. Schneller kann man jedoch diese Lauge verarbeiten, wenn man sie mit Salzsäure schwach erwärmt und dann durch Eisenchlorid fällt, wobei ein tief violettblauer sich leicht absetzender Niederschlag ausfällt, der weiter unten beschrieben werden soll.

Ein Versuch, das Salz durch Zusammenschmelzen von Osmiumpulver mit Cyankalium zu erlangen, zeigte, dass das Osmium davon nicht angegriffen wird.

Beim schwachen Glühen von Ferrocyankalium mit Osmium wird dagegen fast alles Metall aufgelöst. Da das Salz mit dem Blutlaugensalz in allen Verhältnissen zusammenkrystallisirt und auf keine Weise davon getrennt werden kann, so ist es klar, dass dieser Weg nicht zur Darstellung des Salzes gewählt werden kann.

Das Kalium-Osmiumcyanür ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und fällt aus einer so gesättigten Lösung beim Erkalten als feines, gelbes seidenartiges Pulver aus. In Alkohol ist es fast unlöslich, in Aetherweingeist gar nicht. Aus feiner wässerigen Lösung krystallisirt es in feinen gelben Krystallblättchen, welche dem quadratischen System angehören und an denen man leicht die Pyramide (111) das basische Pinakoid (001) und an einzelnen grossen Krystallen auch das vierseitige Prisma (110) erkennen kann. Leider waren die Krystalle zu einer genaueren Messung nicht geeignet.

Bereits Brewster, Plücker, von Kobell[1]) und in der neuesten Zeit Grailich[2]) haben darauf aufmerksam gemacht, dass die Krystalle des Kalium-Eisencyanürs, im polarisirten Lichte untersucht, merkwürdige Abnormitäten zeigen; während nämlich alle im dimetrischen System krystallisirenden Substanzen optisch einaxig sind, macht das Kalium-Eisencyanür darin eine Ausnahme, dass die Krystalle desselben unter einem Amicischen Polarisationsapparat, an den Stellen, wo das permanente dunkle oder helle Kreuz erscheint, nicht doppelbrechend sind, dagegen die Eckfelder doppelt brechen. Unter dem Kobell'schen Stauroskop erscheint das Kreuz auf der basischen

1) Pogg. Ann. Phys. Ch. Band 94.

2) Grailich krystallo-optische Untersuch. p. 129.

Fläche um nahezu 33° aus der normalen Stellung gedreht, wenn die Seiten der quadratischen Tafeln parallel mit dem Quadrat der Trägerplatte eingestellt werden.

Es war von Interesse zu untersuchen, ob das in allen Beziehungen so ähnliche Osmiumsalz auch in diesem Verhalten mit dem Eisensalze übereinstimmt.

Herr Professor von Kobell, dem ich einige Krystalle des Osmiumsalzes mittheilte, war so freundlich, dieselben mit seinem Stauroskope zu untersuchen und erhielt das überraschende Resultat, dass wirklich eine vollkommene Uebereinstimmung in dem optischen Verhalten der beiden Salze besteht, da beim Osmiumcyankalium unter dem Stauroskop ebenfalls das Kreuz um 33° (oder complt. 57°) aus der normalen Stellung verdreht erscheint.

Man suchte diese Erscheinung bis jetzt durch die sogenannte „polarisation lamellaire" von Biot zu erklären, welche durch die blättrige Structur der Krystalle bedingt ist. Aber eben der Umstand, dass sie an Salzen wie die hier erwähnten mit solcher Uebereinstimmung der Kreuzdrehung auftritt, scheint die Erklärung kaum zuzulassen.

Es sind dies die beiden einzigen Fälle, bei denen solche Anomalien beobachtet worden sind und sie verdienten wohl eine gründliche Untersuchung.

Das wasserfreie Osmiumcyankalium ist weiss, schmilzt bei Luftabschluss in der Rothglühhitze, unter Gasentwicklung und Ausscheidung von Osmium. An der Luft weiter erhitzt, entwickelt sich Osmiumsäure. Versetzt man eine concentrirte wässrige Lösung mit Salzsäure, so entsteht Wasserstoff-Osmiumcyanür, bald aber tritt eine weitere Zersetzung ein, indem Cyanwasserstoff

entwickelt wird und Osmiumcyanür niederfällt. Andere Mineralsäuren wirken ähnlich.

Bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das Osmiumsalz habe ich unter heftiger Gasentwicklung eine Lösung erhalten, welche nach den bis jetzt angestellten Reactionen ohne Zweifel eine Nitro-Osmiumcyanverbindung enthält. Mangel an Zeit erlaubte mir nicht die hierbei entstehende voraussichtlich interessante Reihe von Verbindungen genauer zu studiren, doch gedenke ich in der nächsten Zeit diese wichtigen Reactionen weiter verfolgen zu können.

Beim Zusammenschmelzen eines Gemisches von Osmiumcyankalium mit Schwefel, Auflösen der Schmelze und Filtriren, erhielt ich eine schwefelhaltige Lösung. Es scheint sich hierbei eine Sulfo-Osmiumcyanverbindung gebildet zu haben.

Die grosse Uebereinstimmung in dem Verhalten der Osmiumcyanverbindungen mit den Eisencyanverbindungen liessen mich vermuthen, dass eine der Eisencyanidreihe entsprechende Osmiumcyanidreihe existire. Obwohl ich mir die grösste Mühe gegeben habe, solche Verbindungen zu erhalten, so blieben doch alle bisjezt angestellten Versuche fruchtlos. Als ich Chlorgas auf eine Lösung von Osmiumcyankalium einwirken liess, färbte sich dieselbe dunkel und nahm ganz die Farbe an, welche eine Lösung von Ferridcyankalium besitzt. Es war mir aber nicht möglich durch Eindampfen dieser Lösung Krystalle von der gewünschten Verbindung zu erhalten, und nach längerem Stehen schieden sich Krystalle von Osmiumchlorid-Chlorkalium aus. Auch durch Einwirkung von anderen oxydirenden Mitteln, wie Salpetersäure, Mangan- und Bleihyperoxyd und übermangansaurem Kali, erhielt ich nur negative Resultate.

Ich sah mich so bis jetzt in der Hoffnung getäuscht, die Existenz einer dem rothen Blutlaugensalze entsprechenden Osmiumverbindung nachweisen zu können. Doch müssen die hier angeführten Versuche nur als vorläufige gelten. Es fehlte mir sowohl die gehörige Menge Material, als auch die nöthige Zeit, um zu einer sichern Entscheidung zu gelangen.

Wir besitzen schon eine Analyse des Kalium-Osmiumcyanürs von Claus. Ich habe nochmals eine Wasserbestimmung und eine indirecte Osmium-Bestimmung, durch Fällen des Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd ausgeführt.

I. 0,6835 grm. Substanz gaben bei 150° getrocknet 0,0660 grm. Wasser; entsprechend: 9,65 Proc.

II. 0,6835 grm. Substanz gaben 0,6890 grm. OsCy, 2AgCy, was = 0,2398 grm. Os. oder 33,62 Proc. entspricht.

Danach besitzt das Salz die Formel:

$$OsCy, 2\,KCy + 3\,HO.$$

	Berechnet:		Gefunden:	
OsCy	2KCy +	3HO.	Claus	
Os	99,5	35,23	33,70.	33,62.
3Cy	78,0	27,61	—	—
2K	78,0	27,61	28,34.	—
3HO	27,0	9,55	9,50.	9,65.
	282,5.	100,00.		

Barium-Osmiumcyanür. (OsCy, 2 BaCy + 6 HO). Als ich den violettblauen Niederschlag, welcher durch Eisenchlorid in Osmiumcyankalium-Lösung hervorgebracht wird, mit Barytwasser übergoss, färbte sich derselbe sogleich gelbbraun, indem Eisenoxyd-Hydrat abgeschieden und Barium-Osmiumcyanür gebildet wurde. Die vom Eisenniederschlage abfiltrirte und vom über-

schüssigen Baryt durch Kohlensäure befreite Lösung besass eine tief gelbe Farbe und lieferte bei langsamem Verdampfen über Schwefelsäure das Salz in Kryställchen. Sie sind durchsichtig, von röthlich-gelber Farbe, luftbeständig und gehören dem trimetrischen System an; und zwar findet sich nur ein 4seitiges rhombisches Prisma (110) und die Pinakoidfläche (001). Beim Erhitzen auf 50—60° C. verliert das Salz alles Wasser und zerfällt zu einem gelben Pulver; in Wasser ist es leicht löslich, ebenso in wässrigem Alkohol.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2450 grm. Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0365 grm. Wasser, entsprechend 14,9 Proc.

II. 0,2450 grm. Substanz gaben 0,1523 schwefelsauren Baryt, entsprechend 36,52 Proc. Barium.

Danach enthält das Salz 6 Aeq. Wasser und besitzt die Formel: OsCy, 2 BaCy + 6 HO.

	berechnet:		gefunden:
OsCy, 2BaCy + 6HO.			
Os	99,5	26,93	
3Cy	78,0	21,11	
2Ba	138,0	37,35	37,57.
6HO	54,0	14,61	14,90 Proc.
	369,5	100,00.	

Als ich schlecht ausgewaschenen, aber noch Kalium haltigen Niederschlag von Eisenosmiumcyanür mit Barytwasser behandelte, erhielt ich eine von dieser Verbindung verschiedene, von der es sich später zeigte, dass es: ***Barium-Kalium Osmiumcyanür***

(OsCy, 2BaCy, OsCy, 2KCy + 6HO)

war. Auch aus einer Mischung von concentrirten kochenden Lösungen von 1 Theil Chlorbarium mit 2 Theilen Osmiumcyankalium scheidet sich dies Doppel-

salz, in ziemlich deutlichen Krystallen aus. Sie sind von hellgelber Farbe, gehören dem monotrimetrischen Systeme an und sind Combinationen eines spitzen Rhomboeders mit dem Pinakoide. Sie sind leicht löslich in kochendem, schwer in kaltem Wasser. An der Luft verwittern sie zu einem gelben Pulver, beim Erhitzen auf 100° verlieren sie 10 Aeq. Krystallwasser.

Ich habe nur die Wasser- und Barytbestimmung gemacht, die schon massgebend ist, für die Formel:

I. 0.5680 grm. Substanz geben bei 100° C. getrocknet 0.0490 grm. Wasser entsprechend 8.60 Proc.

II. 0.5680 grm. Substanz gaben 0.1250 grm. schwefelsauren Baryt entsprechend 22.0 Proc. Barium.

Danach ergiebt sich für die Verbindung die Formel: OsCy, 2BaCy, OsCy 2KCy + 6HO.

	berechnet:		gefunden:
2Os	199,0	31,84	
6Cy	156,0	24,97	
2Ba	138,0	22,08	22,00
2Ka	78,0	12,48	
6HO	54,0	8,63	8,60.
	625,0	100,00.	

Eisencyanid-Osmiumcyanür ($2Fe^2Cy^3, 3OsCy + xHO$). Das Kalium-Osmiumcyanür giebt mit Eisenoxydulsalzen einen hellblauen an der Luft bald dunkel werdenden Niederschlag, der ohne Zweifel 2FeCy, OsCy ist nach der Gleichung:

$OsCy, 2KCy + 2FeO.SO^3 = OsCy, 2FeCy + 2KO, SO^3$.

Wird dieser Niederschlag mit Salpetersäure behandelt, oder das Osmiumsalz mit einem Eisenoxydsalz gefällt, so entsteht ein prächtig violettblauer Niederschlag, und es ist dies eine fast noch empfindlichere Reaction auf Eisensalze, als die mit Blutlaugensalz.

Da, bei Anwendung ganz neutraler Flüssigkeiten, die dabei entstehende Lösung auch wieder neutral ist, so muss der Niederschlag nach der Gleichung:
$3OsCy, 2KCy + 2Fe^2Cl^3 = 3OsCy, 2Fe^2Cy^3 + 6KCl.$
entstanden sein und wäre demgemäss Osmiumcyanür-Eisencyanid.

Dieser Niederschlag setzt sich leicht ab und kann mit kochendem Wasser vollkommen ausgewaschen werden. Bei 100° getrocknet schrumpft er stark zusammen und bildet dann eine sehr schöne, dunkel-tombackfarbene, spröde Masse, deren Pulver wieder violettblaue Farbe mit metallischem Schimmer annimmt und noch ziemlich viel Wasser enthält. Dieses Wasser tritt aus der Verbindung erst bei einer Temperatur, bei welcher sie sich zu zersetzen anfängt. Eine Analyse war deshalb nicht möglich. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Röhrchen wurde es zuerst gelb, an der Luft verbrannte es zu Eisenoxyd und Osmiumsäure. Alkalien scheiden daraus Eisenoxyd ab, unter Bildung eines löslichen Satzes.

Ich habe nur noch zu erwähnen, dass das Kalium-Osmiumcyanür mit Kupfersalzen einen roth braunen, mit Silber, Quecksilberoxydul, Bleioxydsalzen weisse krystallinische, mit Zink und Kadmiumsalzen dagegen weisse gelatinöse Niederschläge bildet, welche ich bis jetzt nicht weiter untersucht habe.

Auch habe ich mich von der Existenz einer Aethyl-Osmiumcyanverbindung überzeugt, deren nähere Beschreibung ich mir jedoch für eine spätere Abhandlung vorbehalten muss.

II. CYANÜRE DES RUTHENIUM'S.

Wasserstoff-Rutheniumcyanür. (RuCy, 2CyH). Vermischt man nach Claus die Lösung des Ruthencyankaliums mit Salzsäure und dann mit Aether, so scheiden sich weisse schuppenförmige Krystalle von Wasserstoff-Ruthencyanür aus. Dieselben besitzen einen stark sauren Geschmack, sind leicht löslich in Wasser und Alkohol und färben sich an der Luft schwach bläulich. Die Verbindung ist wie die betreffende Osmiumverbindung wasserfrei, luftbeständig und gab bei der Analyse durch Claus die Formel:

	berechnet: RuCy, 2CyH.		gefunden: Claus.	
Ru	52	39,39	39,37	39,20
3Cy.	78	59,09		
2H.	2	1,52		
	132.	100,00.		

Kalium-Rutheniumcyanür. (RuCy, 2KCy. + 3HO). Claus hat ebenfalls dieses Salz beschrieben und analysirt. Mangel an Material erlaubten mir nicht die Reactionen desselben näher zu studiren. Nach Claus verhält es sich ganz wie die Osmiumverbindung. Man erhält es durch Schmelzen von Ammonium-Rutheniumchlorid mit Cyankalium. Es krystallisirt in allen möglichen Verhältnissen mit Ferrocyankalium, mit dem es auch isomorph ist. Die Krystalle sind Combinationen

von quadratischen Tafeln, durch die Pyramidenflächen von den Kanten abgestumpft. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und verwittert an der Luft.

Geringe Mengen dieses Salzes erhielt ich aus den letzten Mutterlaugen von Kalium-Iridiumcyanür, welches aus Ruthenhaltendem Iridiumsalze bereitet war.

Nach Claus' Analysen besitzt das Salz die Formel RuCy, 2KCy + 3HO.

	berechnet:		gefunden:	
RuCy, 2KCy + 3HO.			Claus	
			I.	II.
Ru.	52	22,14	22,26	22,10.
3Cy.	78	33,19	—	—
2K.	78	33,19	33,03	33,54.
3HO.	27	11,48	11,44	11,55.
	235	100,00.		

III. SESQUICYANÜRE DES IRIDIUM'S.

Wasserstoff-Iridiumcyanür ($Ir^2 Cy^3$, 3HCy). Als ich Barium-Iridiumsesquicyanür vorsichtig mit Schwefelsäure fällte und die concentrirte Lösung mit Aether auszog, erhielt ich beim Verdampfen derselben diese Verbindung in schönen kleinen Krystallkrusten. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol, schwer aber in Aether. Auf Pflanzenfarben reagirt die Verbindung stark sauer, ihr Geschmack ist widerlich metallisch, kohlensaure Salze werden durch sie zersetzt. Aus einer mit Salzsäure versetzten wässrigen Lösung der Verbindung schied sich bei längerem Stehen ein hellgrüner Niederschlag aus, welcher ohne Zweifel Iridiumcyanür ist. Die Säure, aus Aether krystallisirt, ist wasserfrei.

Beim Erwärmen bis auf 300° bleibt sie weiss, dann geht sie vom Gelben ins Dunkelgrüne über unter Entwicklung von Cyanwasserstoff, doch wird sie dabei nur immer unvollständig zersetzt. Deshalb musste die Analyse durch Glühen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgeführt werden, eine Methode, welche bei den schwer zersetzbaren Cyanverbindungen sehr zu empfehlen ist.

0,1340 grm. Substanz gaben 0,0725 grm. Iridium = 54,1 Procent.

Das stimmt nahezu mit der Formel

	berechnet:		gefunden:
	$Ir^2 Cy^3$, 3HCy.		
2Ir.	198	55,46	54,10.
6Cy	156	43,70	
3H	3	0,80	
	387	100,00.	

An diese Verbindung schliesst sich zunächst das: *Kalium - Iridiumsesquicyanür* ($Ir^2 Cy^3$, 3KCy) an, welches schon von Wöhler und Booth durch schwaches aber längeres Glühen eines Gemenges von trocknem Blutlaugensalz mit Iridium-Pulver bei Luftabschluss, Ausziehen der zusammengesinterten Masse mit heissem Wasser und Umkrystallisiren erhalten wurde.

Da das metallische Iridium beim Erhitzen in Chlorgas geradeauf in Sesquichlorür übergeführt wird, ohne zuerst Chlorür zu bilden, so ist es nicht wunderbar, dass das Iridium beim schwachen Glühen mit Cyankalium in die Cyanverbindung übergeführt wird. Doch giebt diese Methode nur geringe Ausbeute. Ein sehr reines Salz erhielt ich durch Zersetzen von Kupferiridiumsesquicyanür mit Kalilauge. Auch das Barytsalz, welches sehr leicht durch Krystallisation rein erhalten werden kann, eignet sich gut zur Gewinnung dieses Salzes.

Das Kalium-Iridiumsesquicyanür ist in Wasser leicht, in Alkohol dagegen gar nicht auflöslich und kann beim Verdampfen der wässrigen Lösung in ziemlich grossen wasserhellen, ins Gelbliche scheinenden Krystallen erhalten werden, die dem trimetrischen Systeme angehören. Booth und Wöhler geben an, dass das Salz in gypsähnlichen Zwillingskrystallen auftrete, Claus dagegen hält sie für vierseitige trikline Prismen.

Die von mir untersuchten Krystalle waren schwer

zu unterscheidende Combinationen des rhombischen vertikalen Prismas (110), zugespitzt durch die hemiëdrischen Flächen der Makro- und Brachy-Pyramide, wodurch die Krystalle beim ersten Ansehen einen monoklinen Habitus erhielten. Alle Krystalle sind parallel zur Fläche (100) zusammengesetzt und dadurch entstehen, wie Fig. 1 zeigt, einspringende Winkel. Die beobachteten Winkel sind:

$$(\bar{1}10)(110) = 106°30'$$
$$(110)(1\bar{1}0) = 74°20'$$

Die Spaltbarkeit der Krystalle ist nach der Pinakoidfläche (001) ausgezeichnet. Das Salz ist wasserfrei. Bei gelinder Wärme verknistert es, bei höherer Hitze wird es schwarz und schmilzt unter theilweiser Zersetzung. Gegen Säuren ist es sehr beständig; sowohl von Chlor wie von Königswasser wird es nur unvollständig zersetzt, selbst in trocknem Salzsäuregas geglüht, gelingt die Zersetzung nur theilweise.

Das Salz ist zuerst von Rammelsberg analysirt, welcher aus seiner Analyse die Formel IrCy, 2KCy berechnete. Später wurde die Analyse von Claus wiederholt und seine gut stimmenden Analysen passten am besten mit der Formel $Ir^2\ Cy^3$, 3KCy. Auch ich habe eine mit der Claus'schen Formel übereinstimmende Iridiumbestimmung gemacht, welche eigentlich nur dazu diente, mich von der Reinheit meines Präparates zu überzeugen.

Der Fehler der Rammelsberg'schen Analyse liegt ohne Zweifel in einem unreinen Salze, denn zu der Zeit als die Rammelsberg'sche Untersuchung angestellt wurde, kannte man bekanntlich noch keine Methode zur Reindarstellung der Platinmetalle. Es ist klar, dass, wenn das Salz Rhodium enthielt, welches

nur das halbe Atomgewicht des Iridium's besitzt, bei der Berechnung der Analyse auf Iridium ein zu hoher Kaliumgehalt sich herausstellen musste. Auch die geringe Menge Substanz, welche Rammelsberg zu Gebote stand, mag auf das Resultat seiner Analyse Einfluss gehabt haben.

Ich erhielt aus 0,2470 grm. Substanz beim Zersetzen mit salpeters. Quecksilberoxydul 0,1025 grm. Iridium, entsprechend 41,49 Procent.

	berechnet:		gefunden:				
Ir^2Cy^3, 3KCy.			Rammelsberg	Claus			
2Jr.	198	42,04	42,00	42,00.	41,80.	41,60	41,49
6Cy.	156	33,12	—	—	—	—	—
3K.	117	24,84	23,80	24,80.	25,00.	24,90	—
	471.	100,00.					

Barium-Iridiumsesquicyanür (Ir^2Cy^3, 3BaCy + 18HO). Ich habe schon oben angeführt, dass ich dieses Salz bei der Trennung von Platin und Iridium angewandt habe. Ich erhielt es durch Behandeln von platinhaltendem Iridcyankupfer mit Barytwasser. Nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure ausgefällt war, erhielt ich eine Lauge, welche zuerst Krystalle von Barium-Platincyanür absetzte, darauf aber das Iridiumsalz in schönen, grossen Krystallen des trimetrischen Systemes lieferte.

Das Barium-Iridiumsesquicyanür verwittert an der Luft sehr leicht zu einem weissen Pulver, welches noch 6 Aeq. Wasser zurückhält. Bei 100° wird alles Wasser ausgetrieben. Stärker erhitzt verglimmt es zu einem schwärzlichen Pulver, welches jedoch immer noch unzersetzte Substanz enthält. Es ist leicht in kaltem und warmen Wasser löslich, auch von wässrigem Alkohol wird es gelöst. Die grosse Löslichkeit in

Wasser bewirkt, dass die Krystalle meist nicht scharfe Flächenbildung zeigen.

Die Verbindung wird weder durch Säuren noch durch Chlor vollständig zersetzt. Selbst ziemlich concentrirte Salpetersäure bewirkt keine merkliche Veränderung. Daher musste die Analyse durch Glühen der Substanz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgeführt werden. Zu dem Zweck wird das wasserfreie Salz in einem Platintiegel mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul 12 Stunden lang digerirt, zur Trockne verdampft und darauf zuerst bei gelinder, dann bei stärkerer Glühhitze bis zur Verjagung alles Quecksilbers geglüht. Aus dem Rückstande wurde der kohlensaure Baryt durch Salzsäure ausgezogen und das Iridium als Metall gewogen.

Die analytischen Resultate waren folgende.

I. 1,560 grm. Substanz gaben bei 160° getrocknet 0,3557 Wasser, entsprechend 22,14 Procent.

II. 1,5609 grm. Substanz gaben 0,7460 schwefelsauren Baryt, was 28,11 Procent Barium entspricht.

III. 1,5609 grm. Substanz gaben 0,4285 metallisches Iridium entsprechend 27,32 Procent.

Diese Zahlen reichen wohl hin zu zeigen, dass das Salz unter allen Umständen der Formel $Ir^2\ Cy^3, 2BaCy + 18\,HO$ entspricht.

	Berechnet:		Gefunden:
$Ir^3\ Cy^2\ 3Kly + 18\,HO$			
2Ir	198,0	27,44	27,32
6Cy	156,0	21,62	—
3Ba	205,5	28,50	28,14
18HO	162,0	22,44	22,14.
	721,0.	100,00.	

Mit Kupfersalzen geben die löslichen Iridsesquicyanüre schön hellblaue, mit Quecksilberoxydul, Zinkoxyd und Eisenoxydulsalzen weisse, mit Eisenoxydsalzen gelbe Niederschläge.

Mischt man warme Lösungen von Kalium-Iridiumsesquicyanür mit salpetersaurem Bleioxyd, so scheidet sich beim Erkalten das Bleisalz in weissen Krystallen aus, die ich nicht weiter untersucht habe.

IV. SESQUICYANÜRE DES RHODIUM'S.

Kalium-Rhodiumsesquicyanür ($Rh^2 Cy^3$, 3KCy) erhielt Claus beim Zusammenschmelzen von Rhodiumsalmiak mit Cyankalium, wobei eine rothe Schmelze resultirte, zum Unterschied von der Iridiumschmelze, welche gelblichgrün ist. Die Verbindung gleicht in Allem dem entsprechenden Iridiumsalze und kann wie dieses auch durch Glühen von Rhodium mit Ferrocyankalium erhalten werden.

Das Salz ist wasserfrei, krystallisirt ebenfalls im monoklinen System und besitzt nach Claus die Formel $Rh^2 Cy^3$, 3KCy.

berechnet: $Rh^2 Cy^3$, 3KCy			gefunden: Claus		
			I.	II.	III.
2Rh	104	27,59	27,77	27,81	27,80
6Cy	156	41,38	—	—	—
3K	117	31,03	31,70	31,40	31,00
	377	100,00.			

Merkwürdig ist das Verhalten dieses Salzes gegen Säuren, vorzüglich aber gegen concentrirte Essigsäure. Kocht man nämlich die concentrirte Lösung des Salzes damit, so scheidet sich unter Entwickelung von Cyanwasserstoff ein rothes Pulver ab, welches Rhodiumsesquicyanür ist.

Da das Kaliumiridiumsesquicyanür von Essigsäure

in keiner Weise angegriffen wird, hat man hierin ein Mittel das Rhodium vom Iridium zu trennen. Aus einer Mutterlauge von Rhodiumsalzhaltendem Iridiumkalium, konnte ich auf diese Weise alles Rhodium ausscheiden.

Leider stand mir zu wenig reines Rhodium zu Gebote, um einen Versuch zu machen, ob sich dieses Verhalten wohl zur quantitativen Bestimmung beider Metalle eignete.

Das auf diese Weise erhaltene ***Rhodiumcyanür*** ($Rh^2\ Cy^3$) ist ein schön purpurrothes Pulver löslich in Cyankalium. Beim Glühen zersetzt es sich in metallisches Rhodium; von Säuren wird es nur schwer angegriffen.

Die Analyse ergab für
0,1920 grm. Substanz 0,1855 grm. Rhodium = 54,94 Proc.

	berechnet:		gefunden:
	$Rh.^2\ Cy^3.$		
2Rh.	104	57,14	54,94
3Cy.	78	42,86	
	182	100,00.	

Die Ursache des geringen Rhodiumgehaltes mag wohl eine kleine Menge unauswaschbares Kalisalz gewesen sein.

V. CYANÜRE DES PLATIN'S.

Platincyanür. (PtCy.) wurde zuerst von Döbereiner erhalten, als er Quecksilber-Platincyanür in verschlossenen Gefässen glühte. Knop bereitete sich die Verbindung durch Zusatz einer Lösung von Platincyankalium zu Quecksilberchlorid; Schafarik endlich erhielt sie beim Erhitzen des Ammoniumplatincyanürs auf 200° in Pseudomorphosen nach diesem Salze. Das auf trocknem Wege erhaltene Cyanür ist von olivengelber Farbe; an der Luft erhitzt entzündet es sich und verbrennt unter lebhafter Feuererscheinung zu Platin. Es ist unlöslich in Alkalien und Cyankalium und kann daher nicht zur Darstellung der Doppelcyanüre dienen. Das durch Zersetzen eines löslichen Doppelcyanürs mit Schwefelsäure erhaltene Cyanür ist von schön gelber Farbe, leicht löslich in Alkalien und löslichen Cyanmetallen, doch fast immer mit schwefelsauren Salzen verunreinigt, welche durch Wasser nicht ausgezogen werden können.

Die Analysen des Platincyanürs stimmten bisher nie genau mit der Formel. Das beste Resultat erhielt Döbereiner; er fand 78—79 Proc. Knop und Schnedermann fanden 76 Proc. Quadrat 71—73 Proc. und Schafarik 75,24—77,18 Proc. Platin.

Ich stellte mir ein reines Praeparat durch Rösten von Ammoniumplatincyanür (bereitet aus ganz reinem

Bariumsalze) bis 300° dar. Die Analyse dieses Productes gab ziemlich genaue Resultate.

I. 0,9340 grm. Substanz gaben 0,7350 grm. Pt. = 78,69 Proc.

II. 0,5685 grm. Substanz gaben 0,4480 grm. Pt. = 78,90 Proc.

	berechnet:		gefunden:	
PtCy.			I.	II.
Pt.	99	79,20.	78,69.	78,90.
Cy.	26	20,80.	—	—
	125	100,00.		

Mit 1 Aeq. Cyanwasserstoff bildet dieses Cyanür das: *Wasserstoff-Platincyanür* (PtCy, HCy), welches von Döbereiner durch Zersetzung des Quecksilber-, von Quadrat durch Zersetzung des Kupfer-Platincyanürs mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde.

Die von den Schwefelkrystallen abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft, mit Aetherweingeist ausgezogen und liefert beim Verdampfen blau-schwarze krystallwasserhaltende Prismen, mit tombackfarbenem Schiller, die an der Luft zerfliessen und leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Bei 100° C. endlich werden sie in Cyanplatin und Blausäure zerlegt. Quadrat fand die wasserfreie Verbindung nach der Formel PtCy, HCy. zusammengesetzt.

	berechnet:		gefunden:
Pt.	99	65,13.	65,07.
2Cy.	52	34,22.	34,30.
H.	1	0,65.	0,63.
	152	100,00.	100,00.

Weselsky bekam, als er Barium-Platincyanür mit verdünnter Schwefelsäure fällte und dann das Wasserstoff-Platincyanür mit Aetherweingeist trennte, beim

Verdunsten dieser Lösung unter dem Exsikator prächtig zinnoberrothe prismatische Krystalle mit blauem Flächenschiller, welche sich an der Luft in die vorhergehende Verbindung verwandelten. Nach seiner Analyse ist dies: PtCy, HCy + 5HO.

	berechnet:		gefunden:	
			I.	II
Pt.	99	50,26	50,04	50,04
2Cy.	52	26,40	—	—
H.	1	0,50	—	—
5HO.	45	22,84	22,89	23,73
	197	100,00.		

Das Wasserstoff-Platincyanür verhält sich wie eine starke Säure reagirt und schmeckt stark sauer, treibt selbst aus Chlorammonium die Chlorwasserstoffsäure aus, unter Bildung von Ammoniaksalz.

Mit den Metalloxyden lieferte es die folgenden Verbindungen.

Kalium-Platincyanür (PtCy, KCy + 3HO) war, wie oben erwähnt, die erste bekannte Platincyan-Verbindung. Nach Berzelius' Angabe ist dieselbe schon von Ittner durch Mischen von Lösungen von Platinchlorid und Blutlaugensalz, Eindampfen und Krystallisation erhalten. L. Gmelin[1]) fand, dass diese Verbindung sich bildet beim Glühen von fein vertheiltem Platin mit Blutlaugensalz. Nachdem aus dem Glührückstande das überschüssige Ferrocyankalium auskrystallisirt ist, erhält man das Salz, welches nach zweimaligem Umkrystallisiren als vollkommen rein betrachtet werden kann. Diese Methode, die immer nur geringe Ausbeute giebt, ist später durch viele andere verdrängt.

1) Neues Journal für Chemie Phys. N. R. Band 6 pag. 230 auch L. Gmelin's Handbuch 1. Aufl. pag. 1426.

So erhielt Meillet das Salz durch Eintragen von Platinchlorid in eine möglichst concentrirte Cyankaliumlösung. Knop und Schnedermann giessen zu chloridfreiem Platinchlorür solange eine Lösung von Cyankalium bis, die Masse zu einer rein gelben Flüssigkeit aufgelöst ist, aus welcher sich nach gehöriger Concentration das Salz krystallinisch abscheidet.

Ich habe zur Darstellung des Salzes feinen Platinsalmiak mit etwas Wasser angerührt, dazu einige der Menge entsprechende Stückchen Aetzkali zugegeben, bis auf 100° erwärmt und endlich allmählig eine gesättigte reine Cyankaliumlösung zugegossen. Es entwickelt sich dabei viel Ammoniak, aber kein Cyanammonium und hat man nicht zu wenig Kali angewandt, so löst sich die Masse leicht zu einer klaren Flüssigkeit auf. Diese Lösung wurde nun so lange gekocht als noch Ammoniakentwicklung stattfand, darauf filtrirt und zur Krystallisation hingestellt. Auf diese Weise erhielt ich oft 2—2½ Zoll lange und 1 Linie dicke Nadeln von reinem Kalium-Platincyanür.

Der Zusatz von Kali ist hier nöthig, um sowohl die Bildung eines Kalium-Ammoniumdoppelsalzes, als auch von Cyanammonium zu vermeiden, das der Mutterlauge bei einer Zersetzung sehr bald eine tief braune Farbe giebt, die nicht mehr entfernt werden kann.

Merkwürdiger Weise giebt Kalium-Platinchlorid statt des Ammonium-Platinchlorides angewandt kein so günstiges Resultat, da ein sehr grosser Ueberschuss von Cyankalium nöthig ist, um die vollständige Zersetzung des Doppelchlorides zu bewirken.

Aus den verschiedenen unreinen Mutterlaugen des Salzes kann man durch Abrauchen mit concentrirter Schwefelsäure und Auflösen des gut ausgewaschenen

gelatinösen Cyanplatins in Cyankalium eine neue Menge des reinen Salzes gewinnen.

Das Kalium-Platincyanür bildet lange nadelförmige Krystalle, welche dem trimetrischen Systeme angehören und sowohl von Gmelin als auch von Grailich näher untersucht wurden. Die beobachteten Combinationsformen sind das vertikale Prisma (110), das Brachypinakoid (100) und das Doma (101), selten findet sich auch noch die Pyramide (111) und dann meist verzogen und nicht in voller Flächenzahl (Fig. 2).

Das Axenverhältniss berechnet sich:

a: b: c: = 1: 0,8795: 1,2736:

Die beobachteten Winkel sind:

	Grailich.	Gmelin.
$(1\bar{1}0)\ (110)$	$= 82^{0}39'$	$83^{0}0'$.
$(110)\ (1\bar{1}0)$	$= 79^{0}22'$	$97^{0}0'$.
$(101)\ (\bar{1}01)$	$= 30^{0}40'$	
$(111)\ (\bar{1}11)$	$= 75^{0}21'$	

Die Krystalle besitzen muschligen Bruch und zeigen auf demselben Glasglanz. Ihre Körperfarbe ist schwefelgelb, ihre Oberflächenfarbe blau die Fluoreszenz ist ausgezeichnet. An trockner Luft verwittert das Salz unter Verlust von 3 Aeq. Wasser und nimmt dabei eine röthlich gelbe Farbe an. Beim Erhitzen wird es zuerst weiss, darauf gelb und endlich schmilzt es bei 400—600° unter theilweiser Zersetzung. Es ist löslich in 20 Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur, reichlicher wird es von kochendem Wasser aufgenommen und sehr concentrirte Lösungen erstarren beim Erkalten zu einem Filz von feinen Krystallnadeln. Alkohol sowie Aether sind ebenfalls Lösungsmittel und zwar können aus alkoholischen Lösungen oft prachtvolle 3—4 Zoll lange Krystalle erhalten werden.

Verdünnte Mineralsäuren zersetzen das Salz nicht. concentrirte Schwefelsäure scheidet den oben beschriebenen gelatinösen Niederschlag von Cyanplatin aus. Mit verdünnter Salpetersäure erwärmt wird das Cyanürsalz in Cyanidsalz übergeführt. Ebenso wirken chlorsaure und chromsaure Salze.

Als ich eine wässrige Lösung des Salzes längere Zeit mit fein vertheiltem Bleihyperoxyd kochte, so verwandelte sich dasselbe vollständig in die Cyanidverbindung. Es bildet sich dabei kohlensaures Kali und kohlensaures Bleioxyd. Chlor sowie Brom zersetzen das Salz und bilden zuerst die Cyanidverbindung. Lässt man diese Körper stärker einwirken, so erleidet das Cyanid eine weitere Zersetzung, indem sich ein leicht krystallisirbares Salz von der Formel PtCy. KCl. (resp. KBr.) bildet, welches schon von Knop und Schnedermann untersucht ist.

Jod löst sich in einer concentrirten Lösung des Salzes und bildet Cyanidsalz und Jodkalium. Wendet man nur wenig Jod an, so resultiren kleine Kryställchen, welche eine Verbindung von Cyanid-salz mit Jodkalium zu sein scheinen; Mangel an Substanz erlaubten mir keine nähere Untersuchung dieses Salzes.

Mit Schwefel bildet das Salz nach Buckton's Untersuchungen eine Rhodanverbindung.

Schafarik's Analysen stimmen mit der Formel:

	berechnet:		gefunden:	
PtCy, KCy + 3HO.				
Pt.	99	45,62	44,62	44,59.
2Cy.	52	23,97	—	—
K.	39	17,97	18,29	18,27.
3HO.	27	12,44	12,63	12,52.
	217	100,00.		

Natrium-Platincyanür ($PtCy, NaCy + 3HO$.) Dieses Salz ist in seinem Verhalten der Kaliumverbindung sehr ähnlich. Es wurde zuerst von Quadrat beschrieben, der es aus dem Kupfersalze durch Kochen mit Natronlauge erhielt. Schafarik bereitete es sich durch Fällen des Bariumsalzes mit schwefelsaurem Natron und Ausziehen der concentrirten Lösung mit Aetherweingeist.

Steht nur das Kaliumsalz zu Gebote, so fällt man am einfachsten die concentrirte Lösung desselben mit Kieselfluorwasserstoffsäure und sättigt das Filtrat mit kohlensaurem Natron.

Das nach einer dieser Methoden dargestellte Salz bildet oft 1 Centim. lange und 1 Millim. dicke Krystallnadeln, welche dem monoklinen Systeme angehören. Die von Grailich beobachteten Formen sind: das Prisma (100), das Brachypinakoid (100), die Prismen (210), (120), das Klinopinakoid (010) und das basische Pinakoid (100), und zwar sind das Prisma (100), das Brachypinakoid (100) vorherrschend. Auch finden sich undeutliche Flächen mehrerer Hemipyramiden. Die Flächen (210) (120) sind immer nur sehr schmal (Fig. 3). Die verticale Axe war wegen der Undeutlichkeit der Pyramidenflächen nicht zu bestimmen.

$$a : b = 0{,}5634 \quad Nc = 95^{\circ}34'$$

Die beobachteten Winkel sind:

$(\bar{1}00)\ (100) = 58^{\circ}48'$ $\quad (100)\ (120) = 13^{\circ}43'$

$(100)\ (100) = 60^{\circ}36'$ $\quad (100)\ (001) = 95^{\circ}34'$

$(100)\ (210) = 19^{\circ}16'$

Die Theilbarkeit der Krystalle ist unvollständig nach $(\bar{1}00)$. Es finden sich selten einzelne Krystall-Individuen, sondern meist Zwillingsbildung nach den Zwillingsflächen (100).

Schafarik's Analyse stimmt mit der Formel:

PtCy, KCy + 3HO.

	berechnet:		gefunden:
Pt.	99	49,25	48,62
2Cy.	52	25,88	—
Na.	23	11,44	11,58.
3HO.	27	13,43	13,85.
	201	100,00.	

Durch Zersetzen des Kupferplatincyanürs mit einer Lösung von kohlensaurem Natron-Kali erhielt ich das ***Kalium-Natrium Platincyanür*** (KCy, PtCy + NaCy, PtCy + 6HO). Ein in prächtig orangefarbenen, ziemlich grossen Krystallen krystallisirtes Salz, welches mit einem von Grailich auf seine Krystallform untersuchten Salze identisch zu sein scheint. An den, dem monoklinen System angehörenden Krystallen finden sich meist die Flächen des vertikalen Prismas (110), welche mit dem Klinopinakoide (010) ein scheinbar rhombisches Prisma bilden, dessen Enden durch die Flächen des Klinodoma (011) zugeschärft werden (Fig. 4).

Das Axenverhältniss ist:

a : b : c = 0,8516 : 1 : 0,4713.

Die beobachteten Winkel sind:

(110) (010) = 49°35′ (011) ($0\bar{1}1$) = 25°14′
(110) ($0\bar{1}0$) = 130°23′ (011) ($0\bar{1}\bar{1}$) = 154°46′
(110) (011) = 77°36′ (011) (010) = 64°46′
(110) ($0\bar{1}1$) = 109°44′

Die Körperfarbe dieses Doppelsalzes ist lebhaft orange, die Oberflächenfarbe stahlblau, die Fluoreszenz zeisiggrün. Das Salz hat grosse Aehnlichkeit mit dem Barium-Kaliumdoppelsalze, welches weiter unten beschrieben werden soll.

Da noch keine Analyse dieses Salzes bekannt war, so machte ich die Wasserbestimmung:

I. 0,3640 grm. Substanz gaben bei 300° getrocknet 0,0460 grm. Wasser = 12,60 Proc.

Die Zusammensetzung wäre demnach:

PtCy, KCy.	190	45,45.	
PtCy, NaCy.	174	41,62.	
6HO.	54	12,93.	12,60
	418	100;00.	

Es ist von Interesse, dass die reinen Platincyanverbindungen der Alkali- und Erdmetalle meist keine so ausgezeichneten Farben zeigen, wie die Doppel- und Tripelverbindungen derselben. So besitzt z. B. das Natrium- oder Kaliumhaltige Magnesium- oder Bariumsalz viel prächtigere Körper- und Oberflächenfarbe. So kann man ferner aus einer Lösung von Kaliumplatincyanür durch allmähligen Zusatz von Natriumsalz, Krystalle erhalten, die vom Hellgelben bis in's tief Goldgelbe übergehen. Auch bei dem Bariumsalze nimmt die Tiefe des gelben Tons mit zunehmender Verunreinigung an Kaliumsalz zu. Gewiss dürfte diese Erscheinung, von einem geschickten Physiker genauer verfolgt, interessante Resultate liefern.

Ammonium-Platincyanür. (PtCy, AmCy + 2HO). Knop und Schnedermann erhielten das Ammonium-Platincyanür beim Auflösen von frischgefülltem Platincyanür in Cyanammonium, doch verunreinigt durch etwas Kalisalz. Quadrat bereitet es sich durch Eindampfen der Lösungen von Platincyankalium und schwefelsaurem Ammoniak und Ausziehen des Salzes mit Alkohol. Viel leichter und reiner erhält man jedoch die Verbindung durch Fällen der Bariumverbindung mit schwefelsaurem Ammoniak.

Alle diese Methoden liefern Salzlaugen, welche grosse Neigung zum Krystallisiren zeigen; sowohl aus der

wässrigen wie aus der alkoholischen Lösung erhält man prachtvolle citronengelbe primatische strahlig gruppirte Nadeln, welche den herrlichsten Trichroismus zeigen. Die Körperfarbe ist grüngelb, die Oberflächenfarbe senkrecht zur Axe lavendelblau, schief dagegen rosenroth. Lässt man über bei 100° getrocknetes Wasserstoffplatincyanür trocknes Ammoniak streichen, so bildet sich bei hinreichenden Mengen von Ammoniak das weisse wasserfreie Salz, welches nach dem Auflösen in Wasser das Ammoniaksalz in Krystallen liefert.

Das Ammonium-Platincyanür wird über Chlorcalcium oder Schwefelsäure unter Verlust von 1 Aeq. Wasser völlig weiss. Bei 100—150° verliert es alles Wasser, bis zu 300° C. vorsichtig erwärmt, zersetzt es sich unter Zurücklassung von Pseudomorphosen von Platincyanür.

Das Salz entspricht nach Schafarik's Analyse der Formel: PtCy, AmCy + 2HO.

Beim vorsichtigen Verdampfen einer sehr concentrirten, freies Ammoniak haltenden Lösung des Salzes, oder aus der Lösung desselben in absolutem Alkohol, entstehen häufig völlig farblose und durchsichtige Nadeln, welche blauen Flächenschiller zeigen und sich von der gelben Verbindung durch den Mindergehalt von 1 Aeq. Wasser unterscheiden. An feuchter Luft verwandeln sich dieselben wieder in das gelbe Salz.

Lithium-Platincyanür (LiCy, PtCy + 3HO.) erhielt ich beim Fällen von Bariumplatincyanür mit schwefelsaurem Lithion als ein leicht krystallisirendes Salz von milchweisser Farbe und blauem Flächenschiller.

Kalium-Lithium-Platincyanür (KaCy, PtCy, LiCy, PtCy + 6HO.) wurde in Schrötter's Laboratorium dargestellt und zuerst für die vorhergehende Verbindung gehalten. Es ist von Haidinger auf seine Kör-

per- und Oberflächenfarbe, von Grailich auf seine Krystallgestalt untersucht.

Das Salz krystallisirt im trimetrischen System, das Axenverhältniss ist: 1: 0,7173: 0,3186. Die beobachteten Formen sind die gerade rhombische Säule (110) durch die Flächen des Makrodoma (011) zugeschärft. Die Prismenkanten sind durch die beiden Pinakoide (010) und (100) abgestumpft; auch findet sich häufig die Fläche (001).

Die beobachteten Winkel sind folgende:

(011) $(0\bar{1}\bar{1})$ = 132°52′ (110) (010) = 35°39′
(011) $(0\bar{1}\bar{1})$ = 47°54′ (110) (100) = 54°12′
(011) (010) = 66° 3′ (110) $(\bar{1}\bar{1}0)$ = 108°44′

Das Salz ist gelblichgrün mit blauem Flächenschiller. Es ist nicht analysirt, doch darf man es der Analogie nach wohl mit 6 Aeq. Wasser krystallisirt annehmen.

Aluminium-Platincyanür. Beim Fällen von reinem Bariumplatincyanür mit schwefelsaurer Thonerde bekam ich eine farblose Lösung, welche beim Verdampfen weisse mit sehr schönem blauen Flächenschiller begabte Krystallblättchen ausschied. Quadrat hatte ein gelbes in sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirendes Salz beim Ausziehen eines Gemisches von Gmelin'schem Salze mit schwefelsaurer Thonerde erhalten. Dies gelbe Salz resultirte auch, als ich zu der Mutterlauge des weissen Salzes etwas kohlensaures Kali setzte. Darnach scheint mir die Quadrat'sche Verbindung eher ein Kalium-Aluminium-Doppelsalz.

Die ausserordentliche Zerfliesslichkeit des Salzes erlaubte mir keine Wasserbestimmung.

Barium-Platincyanür (BaCy, PtCy + 4HO). Wir verdanken die Entdeckung des Bariumplatincyanürs Quadrat, welcher dasselbe durch Kochen des Kupferplatin-

cyanürs mit Barytwasser erhielt. Schafarik stellte es durch Sättigen von Wasserstoffplatincyanür mit kohlensaurem Baryt dar. Ich habe die Verbindung durch Kochen von gelatinösem Platincyanür mit Cyanbariumlösung erhalten. Da das Bariumsalz von allen hierher gehörigen Verbindungen, wegen seiner Leichtlöslichkeit in warmem, und seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser, am leichtesten krystallisirt, eignet es sich vortrefflich zur Darstellung der übrigen Salze.

Die beste Methode, um die Verbindung direct zu bilden, ist folgende:

Man trägt gepulvertes Platinchlorür messerspitzenweise in eine bis fast zum Kochen erhitzte Cyanbariumlösung [1]) ein und zwar in der Weise, dass nicht eher neues Platinchlorür zugegeben wird, als bis sich das Eingetragene gelöst hat und die Lösung ganz farblos geworden ist.

Aus dem Filtrat resultirt gleich bei der ersten Krystallisation ein ganz reines Product. Ohne Zweifel lässt sich das Salz auch vortheilhaft durch Glühen von Bariumeisencyanür und Platinpulver bei Luftabschluss gewinnen.

Die Krystalle des Bariumplatincyanürs sind luftbeständig, oft 2 Centimeter lang und 3 Millimeter dick.

Sie gehören nach Schabus, Senarmont, Murmann und Rotter dem monoklinen System an und zwar finden sich hauptsächlich Combinationen der Prismen

1) Das Cyanbarium kann erhalten werden, indem man Barythydrat mit Cyanwasserstoffsäure sättigt, doch ist dabei nicht zu vermeiden, dass entweder die Flüssigkeit zu viel Cyanwasserstoff oder zu viel Baryt hält. Ganz rein bekömmt man aber Cyanbarium durch Glühen von Bariumeisencyanür und Ausziehen der Schmelze mit Wasser.

(110) und (100). Das Klinopinakoid (010), von dem eine Fläche meist stark ausgebildet ist, endlich noch das Doma (011) (Fig. 5).

Nach den Beobachtungen von Murmann und Rotter ist das Axenverhältniss a: b: c. = 0,8677: 1: 0,4788 und AC = 76°18′.

Die beobachteten Winkel sind:

(110) $(1\bar{1}0)$ = 80°18′	(011) $(0\bar{1}1)$ = 49°57′
(110) $(\bar{1}10)$ = 99°41′	(011) (010) = 65° 3′
(110) (010) = 49°52′	(110) $(0\bar{1}0)$ = 96°11′
(110) (100) = 40° 8′	(110) (011) = 83°49′
(100) (001) = 75°53′	

Die Körperfarbe des reinen Salzes ist rein citrongelb, aber bei der geringsten Beimischung von Alkalien geht sie in's Goldgelbe über. Die Oberflächenfarbe ist dunkellasurblau.

Bei 100° werden die Krystalle unter Verlust von 2 Aeq. Krystallwasser dunkelgelb, jedoch mit Beibehaltung des bläulichen Flächenschillers. Die andere Hälfte des Krystallwassers kann erst bei einer Temperatur zwischen 140 und 150° weggetrieben werden, wobei das wassserfreie Salz als weisses, gelbbläulich scheinendes Pulver zurückbleibt. Wie fast alle übrigen wasserfreien Doppelcyanüre, zieht es die Feuchtigkeit aus der Luft rasch an. Das Salz ist in 33 Theilen kaltem, dagegen sehr leicht in kochendem Wasser löslich; absoluter Alkohol löst es fat gar nicht.

Nach Schafarik's Analyse kömmt dem Salze die Formel

$$PtCy, BaCy + 4HO$$

zu.

	berechnet:		gefunden:		
BaCy, PtCy + 4HO.					
Pt.	99	38,67	37,87	37,84	38,68
2Cy.	52	20,32	—	—	—
Ba.	69	26,95	26,24	—	26,74
4HO.	36	14,06	14,36	14,33	14,23
	256	100,00.			

Durch Zusammenkrystallisiren dieses Salzes mit dem Gmelin'schen wurde in Schrötter's Laboratorium ein Doppelsalz: *Kalium-Barium-Platincyanür* (BaCy, PtCy + KCy, PtCy + xHO.) erhalten, welches nicht analysirt ist, aber von Grailich auf seine krystallo-optischen Eigenschaften untersucht wurde.

Es krystallisirt monoklin, das Axenverhältniss ist:

a: b: c = 1: 0,9212: 0,4432; AC. 129°42′5

Die Krystalle sind Combinationen des Prismas (110) mit den Hemiprismen ($\bar{1}11$) und ($\bar{2}21$) und dem Pinakoid (010) (Fig. 6).

Die beobachteten Winkel:

($\bar{1}11$) (010) = 64°57′ ($\bar{1}11$) ($\bar{2}21$) = 31°18′
($\bar{1}11$) (11$\bar{1}$) = 50° 8′ ($\bar{2}21$) (010) = 47°40′
(1$\bar{1}$0) ($\bar{1}11$) = 84°12′ (110) (010) = 50°16′.

Es ist an Farbe dem Kalium-Natriumdoppelcyanür sehr ähnlich.

Strontium-Platincyanür (PtCy, SrCy + 5HO.) wird am einfachsten gewonnen durch Kochen von Platincyankupfer mit Strontianwasser. Es ist klar, dass man die Verbindung nach allen den verschiedenen Methoden bereiten kann, welche schon beim Bariumsalze erwähnt wurden. Aus der wässrigen Lösung gelingt es nicht so leicht das Salz rein zu erhalten, wie aus der alkoholischen.

Das reine Strontiumplatincyanür bildet ziemlich grosse, dicke Tafeln von milchweisser Farbe, welche dem

trimetrischen Systeme angehören und zwar mit sphenoidischem Habitus. Die Krystalle sind tafelförmige Säulen (110) mit Abstumpfung durch die beiden Pinakoide (100) und (010); die Enden werden durch die Flächen des Sphenoides (111) gebildet (Fig. 7).

Das Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 1 : 0{,}7158 : 0{,}4447.$$

(111)	(110) =	53° 3′	(110)	$(1\bar{1}0)$ =	68°38′
(111)	(100) =	69°59′	(110)	(100) =	55°42′
(110)	$(\bar{1}10)$ =	111°23′	(110)	$(0\bar{1}0)$ =	124°16′

(110) (010) = 34°20′

Die Krystalle sind weiss mit zart violetter Oberflächenfarbe und mit grüner Fluorescenz. Ueber Schwefelsäure im Exsiccator werden sie prachtvoll purpurviolett mit goldgrünem metallischen Oberflächenschiller. Bei 100° wird das Salz hellroth und endlich ziegelfarben und nimmt dabei einen mehr bläulichen Flächenschiller an. Bis auf 160° erhitzt wird das Salz weiss und wasserfrei.

Nach Schafarik's Analyse hält das Strontiumplatincyanür 5 Aeq. Wasser.

	berechnet:		gefunden:	
SrCy, PtCy + 5HO.				
Pt.	99	41,25	40,85.	40,73.
2Cy.	52	21,67	—	—
Sr.	44	18,33	18,26.	18,43.
5HO.	45	18,75	19,84.	18,68.
	240	100,00.		

Mitunter erhält man aus den Lösungen des Strontiumsalzes gelbliche Krystallnadeln, welche sowohl Quadrat als Schafarik für ein höher hydrirtes Salz hielten. Ich machte jedoch die Beobachtung, dass dieses Salz sich bildet, beim Verdampfen der Lösungen des

weissen Salzes in absolutem Alkohol; es scheint somit ein Salz mit niedrigerm Wassergehalte zu sein. Beim Zusammenkrystallisiren aequivalenter Mengen Kalium- und Strontiumsalz erhielt ich das *Kalium-Strontium-Platincyanür* (KCy, PtCy + SrCy, PtCy + 4HO.) in schönen oft 7 Millm. dicken Krystallen von gelber Farbe und schön blauem Flächenschiller.

Die Krystalle sind monoklin; die beobachteten Formen sind das Prisma (110), die Pinakoide (010) und (100), die Pyramide (111) und die Domenflächen (101) und ($\bar{1}01$) (Fig. 8).

Das Axenverhältniss ist:

a: b: c = 1: 0,5217: 0,3484.

Die Winkelverhältnisse:

(110) (010) = 27°33′ (111) ($1\bar{1}\bar{1}$) = 36°45′
(110) (100) = 62°30′ (111) (100) = 71°10′
(100) (010) = 90° 1′ (111) ($1\bar{0}\bar{0}$) = 109°20′
(111) (110) = 64°30′ (111) ($0\bar{1}\bar{0}$) = 108°30′

Bei 100° werden dieselben, wie das reine Strontiumsalz, schön purpurroth, bei höherer Temperatur zuerst orange, dann schwefelgelb, endlich weiss unter Verlust von allem Hydratwasser.

Calcium-Platincyanür. (CaCy, PtCy + 5HO.) kann wie das Barium- und Strontiumsalz erhalten werden und bildet dann concentrisch-gruppirte oft 2 Centimeter lange Prismen, welche an Schönheit dem Bariumsalze nicht nachstehen. Die trimetrischen Krystalle sind gewöhnlich durch rhombische Prismen (210) gebildet, welche an den Seiten von den beiden Pinakoiden (100) und (010), an den Ecken von tetraëdrisch entwickelten rhombischen Pyramiden (111) und (121) abgestumpft werden (Fig. 9 u. 10).

Das Axenverhältniss ist:

a: b: c = 1,1117: 1: 0,3742.

Die Winkel:

(210) (100) = 29° 6′ (121) (010) = 54°21.
(210) (010) = 61° 0′ (121) (111) = 15°58.
(111) (010) = 69°52′ (121) (210) = 58°39.
(111) ($\bar{1}$10) = 55°13′ (121) ($\bar{2}$10) = 87° 7′.

Die Körperfarbe ist zeisiggrün, die Fluorescenz ausgezeichnet.

In seinem chemischen Verhalten schliesst es sich ganz der Bariumverbindung an.

Schafarik's Analyse gab:

	berechnet:		gefunden:	
CaCy, PtCy + 5HO.				
Pt.	99	45,83	45,47	45,14.
2Cy.	52	24,08	—	—
Ca.	20	9,29	9,13	9,24.
5HO.	45	20,83	20,97	20,81.
	216	100,00.		

Mit Kalium- und Ammoniumplatincyanür bildet das Salz schöne krystallisirte Doppelverbindungen die von Grailich krystallographisch untersucht sind.

Ihr Wassergehalt ist unbekannt.

Kalium-Calciumplatincyanür krystallisirt monoklin.

Das Axenverhältniss:

a: b: c = 1: 0,5217: 0,3484

ist isomorph mit dem Kaliumstrontiumsalze. Die Körperfarbe ist lebhaft honiggelb, die Oberflächenfarbe blau, die Fluorescenz grün.

Die Formen:

(100), (010), (110); (111), ($\bar{1}$01) Fig. 11.

Die Winkel:

(110) (110) = 55°10′ ($\bar{1}01$) ($\bar{1}00$) = 69°45′
(110) (010) = 27°31′ (111) ($1\bar{1}\bar{1}$) = 36°40′
(100) (010) = 90°15′ (111) (101) = 86°10′

Ammonium-Calciumplatincyanür krystallisirt dimetrisch und zwar finden sich nur das Prisma (100) und das Pinakoid (001). Die Körperfarbe ist gelb, die Oberflächenfarbe blauviolett.

Magnesium-Platincyanür. (MgCy, PtCy + 7HO.) Nächst dem Bariumsalze ist diese Verbindung, was Feuer und Schönheit der Farbe anlangt, in der Reihe der Platindoppelcyanüre entschieden die ausgezeichneteste und deshalb schon am häufigsten und in grössern Quantitäten von den Chemikern dargestellt.

Die verschiedensten Methoden können zur Darstellung des Salzes angewandt werden, fast alle liefern reine Producte. Am vortheilhaftesten ist die Zersetzung einer Lösung von reinem Bariumsalz mit schwefelsaurer Magnesia. Will man aus dem Kaliumsalze direct die Verbindung bereiten, so dampft man die Lösung der erstern mit schwefelsaurer Magnesia zur Trockne ein und zieht die trockne Masse mit wässrigem Alkohol aus, wobei denn die überschüssigen schwefelsauren Salze ungelöst zurückbleiben.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt es nur schwer in grössern Krystallen. Bei vorsichtigem Verdampfen der wässrigen Lösung erhält man rosenförmig gruppirte Krystallkrusten. Einzelne grössere Krystallindividuen zu erhalten, ist höchst schwierig.

Nach Springer's Messungen krystallisirt das Salz im dimetrischen Systeme.

Die Krystalle besitzen eine blut- bis carminrothe Körperfarbe, die Seitenflächen des Prismas erscheinen prachtvoll metallisch grün, die Endflächen dunkellasurblau. Schon bei 30 bis 40° verlieren sie die rothe Farbe und verwandeln sich in ein gelbes Salz mit 5 Aeq. Krystallwasser, welches nach Weselsky auch erhalten werden kann, wenn man eine heiss gesättigte wässrige Lösung von Platincyanmagnesium längere Zeit bei 45 bis 50° stehen oder eine alkoholische Lösung langsam unter dem Exsiccator erkalten lässt. Dabei resultiren gelbe Krystallblättchen, welche bei 45° getrocknet und vor feuchter Luft aufs sorgfältigste geschützt werden müssen, da sie sich sehr leicht durch Wasseranziehung in das vorhergehende Salz verwandeln. Die Kryställchen, welche oft eine Grösse von mehreren Linien erlangen, besitzen wie alle gelben Platincyanverbindungen eine blaue Oberflächenfarbe.

Löst man Platincyanmagnesium, welches bei 130° getrocknet ist, in 5 Theilen kochendem absoluten Alkohol auf, so erhält man nach dem Erkalten einen Krystallbrei, welcher bei Luftabschluss getrocknet als aus feinen weissen seidenglänzenden Nadeln bestehend erscheint, welche ohne Zweifel 2 Aeq. Krystallwasser enthalten:

Das rothe Platincyanmagnesium besitzt nach Schafarik's Analyse die Formel:

	berechnet:		gefunden:	
PtCy, MgCy. + 7HO.				
Pt.	99	43,81.	43,48	43,96
2Cy.	52	23,01.	—	—
Mg.	12	5,31.	5,79	5,53
7HO.	63	27,87.	25,30	24,93
	226	100,00.		

Mit dem Kaliumsalze bildet diese Verbindung ein Doppelsalz, welches nach Grailich's Untersuchungen im triklinen System krystallisirt. Die Krystalle sind von licht-kirschrother Farbe und besitzen eine blaue Oberflächenfarbe.

Die beobachteten Combinationsformen sind die Prismen (110) ($1\bar{1}0$) die Pinakoide (100) (001) und die Tetarto-Pyramidflächen (111) ($\bar{1}\bar{1}1$).

Die gemessenen Winkel sind:

(110) (100)	= 64°24′	($\bar{1}$11) ($\bar{1}$10)	= 59°30′
(110) ($\bar{1}$00)	= 63°37	(100) (001)	= 75°46′
($\bar{1}$10) (110)	= 51°58	(110) (001)	= 87°10′
($\bar{1}$10) (001)	= 79°36	($\bar{1}$11) (111)	= 37°53′
($\bar{1}$11) (001)	= 40°53	($\bar{1}$00) ($\bar{1}$11)	= 75°43′

Blei-Platincyanür. (PbCy, PtCy). Bei den Reactionen der Platindoppelcyanüre findet sich sowohl in Quadrat's als auch in allen übrigen diesen Gegenstand betreffenden Abhandlungen die zum Theil unrichtige Angabe, dass Bleisalze in den Lösungen dieser Verbindungen weisse unlösliche Niederschläge von Platincyanblei erzeugten. Dies ist jedoch nur der Fall, wenn ganz gesättigte Lösungen angewendet werden, in verdünnten Lösungen entsteht meist gar keine Trübung.

Wird zu einer kochend-gesättigten Lösung von Platincyankalium eine ebenfalls heiss gesättigte Lösung von salpeter- oder essigsaurem Bleioxyd gebracht, so bleibt die Flüssigkeit klar und erst beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil des Platincyanblei's in kleinen Kryställchen aus, welche getrocknet als gelblich-weisses Krystallpulver mit bläulichem Schimmer erscheinen. Die Verbindung ist wasserfrei, wird an der Luft erwärmt erst gelblich, dann weiss und entwickelt in höherer Temperatur Cyangas unter Zurücklassung

von Blei und Platinblei, welch' letzteres von Salpetersäure nur schwer zersetzt wird.

Zur Analyse des Salzes wurde dasselbe mit schwefelsaurem Ammoniak zersetzt.

I. 0,3840 grm. Substanz gaben: 0,2096 grm. PbO, SO^3 entsprechend 39,92 Proc. Blei.

II. 0,2960 grm. Substanz gaben: 0,1152 grm. Platin, entsprechend 38,91 Proc.

Demnach ist die Zusammensetzung des Salzes: PtCy, PbCy.

	berechnet: PtCy, PbCy.		gefunden:
Pt.	99	38,82	38,91.
2Cy.	52	20,39	—
Pb.	104	40,79	39,92.
	255.	100.00.	

Eine merkwürdige Reaction übt, wie wir unten sehen werden, die Salpetersäure auf diese Verbindungen aus.

Nickel-Platincyanür. (NiCy, PtCy). Ist ein hellblauer voluminöser Niederschlag welcher durch Lösungen von Platincyankalium in Nickelsalzen hervorgebracht wird, das sich sehr schwer durch Auswaschen rein erhalten lässt. Rein erhält man die Verbindung durch Glühen von:

Nickel - Platincyanür - Ammoniak. (NiCy, PtCy, NH^3 + HO). Eine Verbindung, die erhalten wird, durch Lösen des Nickel-Platincyanürs in Ammoniak, oder durch Mischen einer Lösung von Nickeloxyd-Ammoniak und Platincyankalium.

Aus den Lösungen scheiden sich beim Verdampfen schöne hellviolettblaue, nadelförmige Krystalle aus,

welche über Schwefelsäure getrocknet werden können ohne Ammoniak-Verlust [1]).

Knop und Schnedermann fanden es nach der obigen Formel zusammengesetzt.

Zink-Platincyanür. (PtCy, ZnCy). Platincyankalium giebt mit Zinkoxydsalzen einen unlöslichen, gelblich weissen Niederschlag von Zinkplatincyanür, welcher in kochendem Wasser fast ganz unlöslich ist, von Säuren nur schwierig zersetzt und von Ammoniak gelöst wird, aus welcher Lösung nach Knop und Schnedermann beim Verdampfen Zinkplatincyanür-Ammoniak (PtCy, ZnCy, NH^3 + HO) anschiesst. Dieselbe Verbindung

1) Aehnliche Verbindungen bilden sämmtliche Platindoppelcyanüre der schweren Metalle, deren Oxydhydrate in Ammoniak löslich sind. Ueber die Constitution dieser Körper sind bisjetzt noch keine Ansichten bekannt, obwohl es auf der Hand liegt, dass dieselbe nicht wie man gewöhnlich annimmt, einfach gepaarte Verbindungen eines Doppelcyanürs mit Ammoniak sind.

Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass man diese Salze als Doppelcyanüre eines Cyanürs einer Metallammoniumbase mit einem Cyanür eines schweren Metalles betrachten muss, wonach z. B. diese oben beschriebene Verbindung ein Doppelsalz der Cyanverbindung der 2ten Reiset'schen Base mit Nickelcyanür wäre, nach der Formel:

$$PtNH^3, Cy + NiCy + HO.$$

Sowohl die Beständigkeit der Verbindung, als auch der nahe Zusammenhang, in welchem die Cyanüre der 2ten Reiset'schen Basis mit den Platindoppelcyanüren zu stehen scheinen, spricht für eine derartige Constitution.

So lange jedoch die so complicirten Verhältnisse der Ammonium-Basen der Platinmetalle und vorzüglich ihrer Cyanverbindungen nicht genauer studirt sind, ist es unmöglich diese Anschauungsweise weiter zu verfolgen. Es versteht sich von selbst, dass man mit der Annahme solcher Platinammoniumdoppelcyanüre, aus Consequenz, auf die Annahme von Cuproammonium-, Zinkammonium-, Ferrammonium-Basen geführt würde, da die Doppelcyanüre dieser Metalle bekanntlich ganz analog zusammengesetzte Ammoniakverbindungen bilden.

bildet sich beim Mischen warmer Lösungen von Platincyankalium und Chlorzink-Ammoniak. Die ziemlich grossen nadelförmigen Krystalle sind von weisser Farbe mit einem Stich ins Gelbe.

An trockner Luft verwittern sie ohne Ammoniakverlust.

Der gefundene Platin- und Zinkgehalt 67,6 Proc. stimmt mit der obigen Formel.

Cadmium-Platincyanür (CdCy, PtCy) stellte ich dar durch Fällen einer Lösung des Gmelin'schen Salzes mit Cadmiumchlorid. Der Niederschlag erscheint krystallinisch, setzt sich gut ab und besitzt getrocknet eine gelblich-weisse Farbe mit blauem Schiller.

Er ist wasserfrei, färbt sich beim Erwärmen zuerst rein weiss und verglimmt weiter erhitzt zu einer schwer zersetzbaren Verbindung von Cadmium und Platin.

Die Analyse des Salzes ergab:

I. 0,3265 grm. Substanz gaben 0,0985 grm. Cadmiumoxyd, entsprechend 25,88 Proc. Cadmium.

II. 0,3265 grm. Substanz gaben 0,1545 grm. Platin, entsprechend 47,32 Proc.

	berechnet:		gefunden:
	CdCy, PtCy.		
Pt.	99	47,82	47,32.
2Cy.	52	25,13	—
Cd.	56	27,05	25,88.
	207	100,00.	

Die Verbindung ist auflöslich in Ammoniak und bildet damit Cadmium-Platincyanür-Ammoniak $\left.\begin{matrix}\mathrm{Pt}\\ \mathrm{H^3}\end{matrix}\right\}$ NCy, CdCy + HO, eine in sehr schönen grossen weissen Nadeln krystallisirende Verbindung, welche das Ammoniak nur sehr schwer verliert.

Die Analyse gab:

I. 0,2760 grm. Substanz gaben über Schwefelsäure getrocknet 0,0120 grm. Wasser = 4,30 Proc.

II. 0,2640 grm. Substanz gaben bis auf 300° C. erhitzt 0,0020 grm. NH^3 entsprechend 6,52 Proc.

	berechnet:		gefunden:
PtCy, CdCy, NH^3 + HO.			
PtCy, CdCy.	207	88,85	
NH^3.	17	7,29	6,52
HO.	9	3,86	4,30.
	233	100,00.	

Silber-Platincyanür. (AgCy, PtCy). Ist ein weisser, sich leicht absetzender Niederschlag, welcher durch wechselseitige Zersetzung des Gmelin'schen Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht und weiter keine merkwürdige Eigenschaften darbietet. Er lässt sich sehr leicht auswaschen und eignet sich daher gut zur Bereitung der löslichen Doppelsalze. Aus einer Lösung in Ammoniak scheidet sich: *Silber-Platincyanür-Ammoniak* aus. Diese Verbindung erhielten Knop und Schnedermann durch Mischen einer warmen Lösung von kohlensaurem Silberoxyd in Ammoniak mit Platincyankalium.

Die grossen wasserfreien, fleischfarbenen Krystalle sind in Wasser unlöslich und werden selbst von concentrirten Säuren nicht merklich verändert. Beim Erhitzen zerfallen sie in Cyanammonium und Platin-Silber.

Die Analyse ergab die Formel:

AgCy, PtCy, NH^3

Quecksilber-Platincyanür. (HgCy, PtCy). Schon Döbereiner wandte diese Verbindung zur Darstellung

des Platincyanürs an. Beim Fällen eines löslichen Platincyanürdoppelsalzes mit salpetersauerm Quecksilberoxydul in der Kälte, scheidet sich beim Ueberschuss des Quecksilbersalzes ein smalteblauer Niederschlag aus, welcher eine Verbindung von Quecksilber-Platincyanür mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ist. Fällt man dagegen die Lösungen kochend, so resultirt ein weisser Niederschlag von Quecksilberplatincyanür. Derselbe entsteht auch, wenn man statt salpetersauren Quecksilberoxyduls Sublimatlösung anwendet.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nach Schafarik

	berechnet:		gefunden:		
	PtCy, HgCy.				
Pt.	99	39,44	38,36	39,72	39,55.
2Cy.	52	20,72	—	—	—
Hg.	100	39,84	—	—	—
	251	100,00.			

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und Säuren. Von verdünnter Salpetersäure wird sie in Pt^2Cy^3, HgCy zerlegt, indem Quecksilber in Lösung geht. In der Rothglühhitze zerlegt sie sich gerade auf in PtCy, Hg und Cy.

Unstreitig die merkwürdigste Reaction, welche dieser Körper giebt, ist sein Verhalten gegen salpetersaures Quecksilberoxydul. Der dabei sich bildende blaue Niederschlag ist nach Rammelsberg's Untersuchung:

$$5PtCy, HgCy + Hg^2O, NO^5 + HO.$$

Kupfer-Platincyanür. Wird eine lösliche Platincyanverbindung mit der Lösung irgend eines Kupfersalzes versetzt, so resultirt ein gelatinöser grünlich blauer Niederschlag von Platincyankupfer, welcher sich wie die Nickel- und Kabaltverbindung sehr schwer aus-

waschen läst und meist durchs Filter geht. Man thut daher gut, den erhaltenen Niederschlag vorerst durch Decantation mit warmem Wasser zu reinigen und ihn dann auf einem sehr grossen doppelten Papierfilter mit kochendem Wasser auszuwaschen. Dieser Niederschlag, der wie das Nickelsalz im feuchten Zustande ausserordentlich voluminös erscheint, schrumpft beim Trocknen zu einer dunkelblaugrünen Masse von muschlichem Bruche zusammen. Das Pulver hat ein blaugrünes Aussehen. In der Glühhitze wird das Salz zuerst dunkelgrün, dann unter Entwicklung von Cyangas braun, endlich schwarz und verglimmt dabei an der Luft zu einem Gemenge von Platin und Kupferoxyd, welch' letzteres sehr schwer von dem Platin zu trennen ist. Die stärksten Mineralsäuren greifen Kupferplatincyanür nicht an; von den Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden dagegen wird es leicht zersetzt, unter Abscheidung von schwarzem Kupferoxyd. Wie wir gesehen, beruht auf diesem Verhalten eine Methode zu Darstellung der betreffenden Doppelcyanüre.

Schafarik bemerkt in seiner Abhandlung, dass er durch Behandlung des Kupfersalzes mit Chlorgas glänzende, grüne Krystalle erhalten habe, welche er für Kupferplatinchlorcyanid hält, jedoch leider nicht genauer bezeichnet hat.

Schwefelwasserstoff zersetzt das Salz unter Bildung von Waserstoff-Platincyanür.

Ammoniak löst die Verbindung auf, unter Bildung der im Folgenden beschriebenen Verbindung.

Quadrat's sowie Schafarik's Platinbestimmung stimmen genau mit der Formel PtCy, CuCy überein.

	berechnet:		gefunden:		
	CuCy, PtCy.		Schafarik		Quadrat
Pt.	99	54,10.	55,98	54,09	54, 2
2Cy.	52	28,41.	—	—	28,03
Cu.	32	17,49.	—	—	17,30.
	183	100,00.			

Kupfer-Platincyanür-Ammoniak. CuCy, PtCy, $2NH^3$ + HO. Frisch gefälltes Kupferplatincyanür in Ammoniak gelöst liefert eine dunkellasurblaue Flüssigkeit, aus der beim langsamen Verdampfen prächtige oft 2 Centimeter lange Krystalle anschiessen. Obwohl ich ziemlich grosse und dicke Krystalle erhalten habe, so war es mir doch nicht möglich, an denselben irgend wie bestimmbare Flächen aufzufinden.

Die Verbindung besteht nach Quadrat's Analyse aus:

	berechnet:		gefunden:
CuCy, PtCy, $2NH^3$ + HO.			Quadrat.
Pt.	99	43,75	43,09
2Cy.	52	23,07	23,90
Cu.	32	14,06	13,55
$2NH^3$.	34	15,08	14,31
HO.	9	4,04	4,56.
	226	100,00.	

Quadrat will bemerkt haben, dass sich beim Lösen von getrocknetem Platincyankupfer in Ammoniakflüssigkeit nicht diese grossen lasurblauen Krystalle, sondern kleine hellblaue Nadeln bilden, welche sich durch einen geringern Ammoniakgehalt auszeichnen. Ich habe keinen Unterschied bemerkt, ob ich frisch gefälltes oder trocknes Salz in Ammoniak löste, ich erhielt immer bei nicht zu grosser Concentration und Ammoniak-Ueberschuss die lasurblaue Verbindung; wohl

aber bildet sich beim Eindampfen dieser Lösung das feine nadelförmige Salz und scheidet sich als ein feiner Krystallbrei aus. Sowohl beim Erwärmen, wie auch an der Luft, verlieren beide Salze ihr Wasser und ihren Ammoniakgehalt und zerfallen dann in ein feines grünlich blaues Pulver, welches reines Kupferplatincyanür ist. Säuren fällen gelatinöses Kupfersalz.

Aethyl-Platincyanür. (PtCy, C^4H^5Cy + 2HO). Wir verdanken Thann die Kenntniss des Aethyl-Platincyanür's. Der erste Versuch zur Darstellung desselben, die Einwirkung von Jodaethyl auf Platincyansilber gelang nicht, dagegen lieferte die Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine alkoholische Lösung des Platincyanwasserstoffes ein günstigeres Resultat. Wenn man 1 Thl. reines Wasserstoff-Platincyanür in 10 Theile absoluten Alkohol löst und in diese Auflösung unter Abkühlung gut getrocknetes Chlorwasserstoffgas einleitet, so scheidet sich nach hinreichender Sättigung beim Erkalten das Aethyl-Platincyanür in kleinen morgenrothen, die ganze Flüssigkeit erfüllenden Nadeln aus. Sie müssen rasch abfiltrirt, mit wenig Alkohol gewaschen, auf Fliesspapier ausgepresst und über Schwefelsäure und Kali getrocknet werden.

Die Krystalle dieser Verbinduug sind nach Grailich's Messungen isomorph mit dem Kaliumplatincyanür und gehören dem trimetrischen Systeme an.

Die Farbe des Salzes ist morgenroth, die Körperfarbe braun, die Oberflächenfarbe lasur- bis stahlblau.

In Alkohol ist es sehr löslich und beim langsamen Verdampfen dieser Lösung erhält man grosse Krystalle. Durch Wasser wird es in Alkohol und die Wasserstoffsäure zerlegt:

PtCy, C^4H^5Cy + 2HO = PtCy, HCy + C^4H^5O, HO.

Mit Aether liefert es einen gelben, noch nicht untersuchten Körper. Wird das Aethyl-Platincyanür auf 100° erhitzt, so zersetzt es sich in wasserfreien Platincyanwasserstoff und Alkohol; in höherer Temperatur dagegen spaltet es sich gerade auf in PtCy und C^4H^5Cy. Dieses Verhalten scheint mir ein schlagender Beweis für die Nichtexistenz eines Radicals „Platinocyan".

Ein wasserfreies Salz scheint nicht zu existiren.

Wässriges Ammoniak verwandelt das Aethyl-Platincyanür in Ammoniaksalz und Alkohol:

$$PtCy,C^4H^5Cy + NH^3 + 2HO = PtCyNH^4Cy + C^4H^5O,HO;$$

wird dagegen die alkoholische Lösung mit Ammoniak versetzt, so bildet sich das von Bukton genauer beschriebene Platincyan-Platosammonium. Diese Zersetzung findet ohne Zweifel nach der Gleichung:

$$3(PtCy,\ C^4H^5Cy) + 3NH^3 = \left.\begin{matrix}NH^4\\Pt\\H^2\end{matrix}\right\} NCy,\ PtCy, +$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H^3\end{matrix}\right\} NCy,\ PtCy + 2C^4H^5Cy \text{ statt.}$$

Mit wasserfreiem Ammoniak bildet die Verbindung Ammoniumplatincyanür und Aethylamin:

$$PtCy,\ C^4H^5Cy + 2NH^3 = PtCy,\ NH^4Cy + N\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\H^2\end{matrix}\right.$$

Nach Thann's Analysen ist die Zusammensetzung der Verbindung

	berechnet:		gefunden:	
Pt.	99	50,00	49,62	50,07.
8C.	48	24,24	22,72	24,33.
2N.	28	14,14	—	14,09.
7H.	7	3,54	3,64	3,79.
2O.	16	8,08	—	—
	198	100,00.		

Cinchonin - Platincyanür. Schon Wertheim führt an, dass er ein Salz von Chinincyanür mit Platincyanür erhalten habe, giebt aber keine Eigenschaften dieser Verbindung an.

Ich setzte voraus, dass diese Doppelcyanüre der organischen Basen, gleich den übrigen Platincyanüren, schön gefärbte Körper seien, und stellte durch Fällen einer kochenden Lösung von Bariumplatincyanür mit schwefelsaurem Cinchonin dieses Salz dar. Merkwürdiger Weise bekam ich nicht, wie ich gehofft, ein gefärbtes Salz, sondern voluminöse vollkommen farblose nadelförmige Kryställchen. Dieselben sind wasserfrei, auflöslich in Alkohol und schwer löslich in Wasser. Beim Erhitzen in höherer Temperatur schmelzen sie zu einer rothbraunen Masse, die endlich verkohlt und beim Glühen dichtes metallisches Platin hinterlässt.

Die Analyse ergab die Formel:

$$PtCy + \overset{+}{Chn}\,Cy.$$

1. 0,3802 grm. gaben: 0,0810 grm. Pt. = 21,38 Proc.

	berechnet:		gefunden:
Pt.	99	21,57.	21,30
2Cy.	52	11,33.	—
$C^{40}H^{24}N^2O^2$.	308	67,10.	—
	459	100,00.	

VI. SESQUICYANIDE DES PLATIN'S.

Kalium-Platinsesquicyanid. (Pt^2Cy^3, 2KaCy + 5HO). Als Knop zu einer in der Kälte gesättigten Lösung von Kaliumplatincyanür Chlorgas leitete, beobachtete er, dass sich aus der Lösung prächtige kupferroth gefärbte Krystallnadeln absetzten. Bald erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem rothen Krystallbrei, der durch Abtropfen auf einem Filter, pressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser gereinigt wurde.

Die Einwirkung des Chlors findet hier nach folgender Gleichung statt:

$3(PtCy, KCy) + Cl = Pt^2Cy^3, 2KCy + KCl, PtCy.$

und die dabei entstehende leicht lösliche Verbindung: KCl, PtCy kann aus der Mutterlauge krystallisirt erhalten werden.

Ich habe schon bei der Cyanürverbind ungangeführt, dass die Einwirkung von Brom, Jod, Bleisuperoxyd und Salpetersäure auf dieselbe ebenfalls die Bildung der Cyanidsalze veranlasst. Da bei der Einwirkung der Salpetersäure Platincyanid ausgeschieden und salpetrige Säure entwickelt wird, so muss die Einwirkung dieser Säure in folgender Weise statt finden:

$3(KCy, PtCy) + 2NO^5 = Pt\ Cy^3, 2KCy + KO, NO^5,$
$+ PtCy + NO^4.$

Das Kalium-Platincyanid krystallisirt in kleinen

unter dem Mikroskope als dimetrische Prismen erscheinende Nadeln, welche bei auffallendem Lichte einen tombackenen Metallglanz, bei durchscheinendem Lichte einen grünen dem Murexid ähnlichen Schimmer zeigen. In Wasser sind sie leicht auflöslich, in Alkohol und Aether dagegen gar nicht. In der Wärme wird das Salz leicht zersetzt, indem es zuerst sein Hydratwasser verliert und dann unter Entwicklung von Cyan sich in Platincyankalium verwandelt.

Alkalien sowie kohlensaure Alkalien verwandeln das Cyanidsalz wieder in das Cyanür.

Die von Knop, Gerhardt und Weselsky ausgeführten Analysen stimmen gut mit der Formel:

$$Pt^2Cy^3,\ 2KCy + 6HO.$$

	berechnet:		gefunden:		
Pt^2Cy^3, 2KCy + 6HO.			Knop.	Gerhardt.	Weselsky.
2Pt.	198	43,2	43,4	42,7	43,2
5Cy.	130	28,1	31,0	28,2	—
2K.	78	17,0	17,7	17,4	17,3
6HO.	54	11,7	10,8	11,7	12,8
	460	100,0.			

Natrium-Platinsesquicyanid ist dem Kaliumsalze in jeder Beziehung so ähnlich, dass Alles, was bei diesem gesagt wurde, auch von jenem gilt. Eine Analyse des Salzes ist noch nicht gemacht.

Ammonium-Platinsesquicyanid kann dargestellt werden durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf eine Lösung des Ammoniumcyanürs. Dabei resultiren dem Kaliumsalze ähnliche aber mehr in's Goldgelb schimmerende Nadeln, die bei 100° nicht verwandelt, bei 150° aber stahlgrün werden und dabei anfangen sich unter Verlust von Cyanammonium zu zersetzen. In noch höherer Temperatur zersetzen sie sich

vollständig in Platincyanür, Cyan und Cyanammonium. Im Uebrigen verhält sich die Verbindung wie das Kaliumsalz.

Die Analyse ergab:

	berechnet:		gefunden:		
Pt^2Cy^3, $2NH^4$ Cy.					
2Pt.	198	54,4	54,6.	54,5.	54,4.
5Cy	130	35,7			
$2NH^4$.	36	9,9			
	364	100,0.			

Lithium-Platinsesquicyanid. ($2LiCy$, $Pt^2Cy^3 + 6HO$) ist in seinen äussern Eigenschaften der Ammonium-Verbindung ähnlich, doch zeichnet es sich durch sehr grosse Löslichkeit in Wasser (gleiche Theile) aus, und man muss daher die Verbindung aus einer alkoholischen Lösung krystallisiren.

Die Analyse ergab:

	berechnet:		gefunden:	
2Pt.	198	50,13	50,88	51,48
5Cy.	130	32,91	—	—
2Li.	13	3,29	2,98	3,11
6HO.	54	13,67	13,17	13,25
	395	100,00.		

Magnesium-Platinsesquicyanid. Auf dieselbe Weise, wie die vorhergehende Verbindung erhielt Weselsky auch das Magnesiumsalz durch Einwirkung von Salpetersäure auf Magnesiumplatincyanür, als eine aus mikroscopischen Nadeln bestehende schwärzlich sammetartige Masse, in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist leicht löslich, in Aether unlöslich. Die Verbindung wird bei 100° grau violett, bei 160° zeisiggrün, in noch höherer Temperatur weiss.

Die Analyse ergab:

	berechnet:		gefunden:
2Pt.	198	41,43	42,35.
5Cy.	130	27,19	—
2Mg.	24	5,02	5,34.
14HO.	126	26,36	25,21.
	478	100,00.	

Blei-Platinsesquicyanid. ($2PbCy, Pt^2Cy^3 + 5HO$). Als ich die Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf das schwer lösliche Bleiplatincyanid versuchte, beobachtete ich, dass sich die Verbindung in derselben auflöste. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem rothgefärbten Krystallbrei.

Die Darstellung dieser Verbindung ist in der Regel mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Am einfachsten gelingt dieselbe auf folgende Weise. Man mischt concentrirte kochende Lösungen von Platincyankalium und essigsaurem Bleioxyd und setzt allmälig 1 Thl. Salpetersäure von 1, 2 sp. Gw. zu. Beim Erkalten dieser Lösung erhält man prächtig mennigrothe Krystallnadeln, welche durch Abtropfenlassen. Pressen zwischen Fliesspapier und nochmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden können.

Aus verdünnten Lösungen erhielt ich beim Verdunsten über Schwefelsäure oft 2 Zoll lange Nadeln, von trimetrischem Habitus. Die Körperfarbe dieser Krystalle ist hellmennigroth, die Oberflächenfarbe tief lasurblau. Mit Ausnahme des Kalium-Natrium-Platincyanürs und des Magnesium-Platincyanürs, kenne ich keine Verbindung, welche eine so ausgezeichnete Farbenpracht besitzt.

Das Salz ist wasserhaltig, nimmt bei 40° C. unter Verlust von 1 Aeq. Wasser eine zinnoberrothe bei 50

bis 60° C. eine tief kirschrothe Farbe an und zeigt dabei grünen metallischen Flächenschiller. Weiter erwärmt wird es schön fleischroth und bei 200° endlich unter Verlust von allem Wasser röthlich-weiss.

Durch Alkalien und kohlensaure Alkalien wird es in die betreffenden Platincyanürsalze verwandelt unter Abscheidung von Bleioxyd. Bei längerer Einwirkung von Salpetersäure wird es in ein dunkelblaues Pulver verwandelt, das ich nicht näher untersucht habe.

Die bisjetzt ausgeführten Analysen, welche ich in der nächsten Zeit zu vervollständigen gedenke, gaben einen Wasser- und Bleigehalt, der ganz gut mit der Formel Pt^2Cy^3, 2PtCy stimmt, der Platingehalt ist etwas zu hoch ausgefallen.

Aus einer viel überschüssiges essigsaures Bleioxyd und essigsaures Kali haltenden alkoholischen Mutterlauge dieses Salzes erhielt ich einmal durch Zufall herrlich wasserhelle trimetrische Krystalle mit ausgezeichnetem blauem Flächenschiller, welche ohne Zweifel ein Doppelsalz von Kalium und Bleisalz waren. An der Luft wurden sie augenblicklich roth gefärbt.

Die übrigen Platinsesquicyanüre, so z. B. die Barium, Strontium Calciumsalze sind noch nicht beschrieben. Die unlöslichen Verbindungen können nicht durch doppelte Zersetzung mit den betreffenden kohlensauren Salzen erhalten werden, da dieselben sich in Cyanüre umwandeln.

VII. CYANÜRE DES PALLADIUM'S.

Palladium-Cyanür. (PdCy). Das Palladium hat zum Cyan eine grössere Affinität als fast alle andern Metalle, es wird aus seinen Auflösungen durch Cyanquecksilber gefällt, und man hat in diesem Verhalten ein sehr einfaches Mittel das Palladium von andern Metallen zu trennen. Selbst beim Kochen von Palladiumoxyd mit einer Lösung von Cyanquecksilber bildet sich Cyanür. Es ist sehr beständig, wird von Säuren nicht zersetzt und von Cyankalium zu: *Kalium-Palladiumcyanür.* (PdCy, KCy + 3HO) aufgelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Verdampfen ein, wie es scheint. trimetrisch krystallisirendes Salz aus, welches an der Luft leicht verwittert. Es ist löslich in Alkohol, und verliert bei 100° 2 Aeq. Krystallwasser, bei 200° wird es wasserfrei.

Rammelsberg hat die Analyse ausgeführt, er fand für das wasserfreie Salz

	berechnet:		gefunden:	
Pd.	53,5	37,03	36,85	35,47.
Cy.	52,0	35,98	—	—
Ka.	39,0	26,99	28,57	26,91.
	144,5	100,00.		

Aus sehr concentrirten wässrigen Lösungen oder aus Lösungen dieses Salzes in absolutem Alkohol resultiren nach Gmelin wasserhelle trimetrische Säulen,

welche luftbeständig sind und bei 200° 1 Aeq. = 5,83 Proc. Krystallwasser verlieren.

Ammonium-Palladiumcyanür. (PdCy, NH^4Cy). Die Lösung eines Palladoxydulsalzes in Ammoniak giebt nach Berzelius auf Zusatz von Cyanquecksilber nach einigen Augenblicken farblose perlglänzende Krystallschuppen. Dieselben bilden sich auch, wenn Cyanpalladium in Ammoniak gelöst wird, doch bleibt dabei Palladiumoxyd zurück.

Fehling[1]) giebt dieser Verbindung die Formel: PdCy, NH^3 womit der gefundene Palladiumgehalt allerdings übereinstimmt (54,96—54,78 Proc.). Doch ist diese Formel sehr unwahrscheinlich und der Umstand dass beim Lösen von Cyanpalladium in Ammoniak Palladoxyd ausgeschieden wird spricht eher für eine Zusammensetzung nach der Formel: PdCy, NH^4 Cy.

Die Krystalle bleiben bis 120° C. unverändert, weiter erhitzt liefern sie Cyanpalladium. Durch concentrirte Mineralsäuren wird aus den Lösungen des Salzes Cyanpalladium ausgeschieden.

1) Pogg. Ann. Phys. Chem. 13. p. 460.

Im Vorhergehenden habe ich eine Charakteristik sämmtlicher bis jetzt bekannten Cyanüre und Doppelcyanüre der Platinmetalle gegeben. Es sei mir jetzt noch erlaubt die gewonnenen Resultate kurz zusammenzufassen.

Wie schon Claus in seinen trefflichen Untersuchungen richtig bemerkt, zeigt sich bei näherer Betrachtung der einzelnen Platinmetalle und ihrer Verbindungen ein eigenthümliches Verwandtschaftsverhältniss zwischen diesen. Es lassen sich nämlich die Platinmetalle nach ihren chemischen Reactionen paarweise nebeneinander gruppiren. Jedes dieser Paare wird gebildet aus einem Platinmetall von höherem Atomgewicht und einem von niederem Atomgewicht; die Verbindung derselben sind sowohl durch ihr chemisches Verhalten, als auch durch Isomorphismus innig miteinander verknüpft. So entsprechen sich:

Osmium und Ruthenium
Iridium und Rhodium
Platin und Palladium.

Aber dieses höchst auffallende Verwandtschaftsverhältniss der drei Paare wird am evidentesten bewiesen durch die jedem dieser Paare characteristischen Cyanverbindungen, welche in allen Beziehungen einander so vollständig ähnlich sind, dass, wüsste man ihre Entstehungsweise nicht, an ihrer Verschiedenheit gezweifelt werden müsste. So sind die einfachen Cyanüre des Osmiums und Rutheniums in der Zusammensetzung den Oxydulen entsprechend, sie sind löslich in alkalischen Cyanmetallen und bilden mit 2 Aeq. derselben Doppelsalze, welche unter sich und mit den Ferrocyanverbindungen isomorph sind. z. B.

OsCy, 2KCy + 3HO. oder OsCy, 2HCy.
RuCy, 2KCy + 3HO. RuCy, 2HCy.
FeCy, 2KCy + 3HO. FeCy, 2HCy.

Iridium und Rhodium bilden den Sesquioxyden analog zusammengesetzte Cyanverbindungen, welche mit 3 Aeq. alkalischen Cyanüren dem rothen Blutlaugensalze isomorphe Doppelverbindungen bilden. z. B.

$Ir.^2Cy^3$, 3KCy.
Rh^2Cy^3, 3KCy.
Fe^2Cy^3, 3KCy.
Co^2Cy^3, 3KCy.
Cr^2Cy^3, 3KCy.

Von der dritten Gruppe endlich, dem Platin und Palladium, sind ebenfalls den Oxydulen entsprechende Cyanüre im isolirten Zustande bekannt, welche mit 1 Aeq. alkalischen Cyanüren Doppelsalze bilden, und von welchen einige mit den Nickelcyanüren durch Isomorphismus in näheren Beziehungen zu stehen scheinen.

Das Platin (wohl auch das Palladium) bildet noch eine zweite Reihe von Doppelcyanüren in der ein bis jetzt noch nicht isolirtes Sesquicyanid enthalten ist.

Die auffallende Analogie, welche die Cyanüre des Osmiums und Rutheniums mit der Ferrocyangruppe und die des Rhodiums und Iridiums mit der Ferridcyanreihe zeigen, führt auf einen, wie es scheint, nicht unwesentlichen Zusammenhang der Platinmetalle mit den Eisenmetallen (Fe, Co, Ni).

Dieser Zusammenhang scheint auch noch durch einige andere Thatsachen Bestätigung zu erlangen. So durch das Vorkommen von gediegenem Eisen in den russischen Platinerzen, ferner der Isomorphismus dieser Metalle, die grosse Aehnlichkeit der Chloride und Doppelchloride der beiden Gruppen, vor allem aber das

Verhältniss, in welchem die Atomgewichte und specifischen Gewichte dieser Metalle zu einander zu stehen scheinen [1]).

1) Es lassen sich nämlich die Gruppen der Eisenmetalle und der Platinmetalle in Triaden ordnen, in denen immer 3 Metalle von fast gleichem Atom- und specifischem Gewichte zusammenstehen. So

Fe,	Co,	Ni,	Pd,	Rh,	Ru,	Pt,	Ir,	Os.	
28,	29,5;	29,5;	53,	52,	52,	99,	99,	99,5.	Atomgewicht.
7,8;	8,5;	8,8;		11,5.			21,5.		Specif. Gew.
	8,4								

Vergleicht man diese Zahlen miteinander, so findet man, dass sich die Aequivalente der Palladium Gruppe durch eine Zunahme von nahezu, 23 und die Aequivalente der Platin Gruppe um nahezu 3.23 von denen der Eisenmetalle unterscheiden, dass ferner die specifischen Gewichte in einem ganz ähnlichen Verhältnisse zu einander stehen.

$$8;\ 8 + 4 = 12;\ 8 + 3.\ 4 = 20;$$

Wenn ich auf diese Beziehungen aufmerksam mache, so bin ich doch weit entfernt, aus denselben schon jetzt, bevor die Atomgewichte der Platinmetalle einer gründlichen Revision unterworfen sind, irgendwie Schlüsse ziehen zu wollen.

Gewiss sprechen aber für die Annahme eines Verwandtschaftsverhältnisses zwischen den Platin- und Eisenmetallen mehr Thatsachen als für eine Verwandtschaft der erstern mit der sogenannten Stickstoffgruppe, welche Mallet in der neuesten Zeit hervorhob.

Mallet stellt folgendes Schema auf:

N = 14	=	14.
P = 14 + 17	=	31.
Ru = 14 + 17 + 22	=	53.
As = 14 + 17 + 222	=	75.
Os = 14 + 17 + 322	=	97.
Sb = 14 + 17 + 422	=	119.
Bi = 14 + 17 + 822	=	202.

((1860) Mallet Amer. Journ. Scienc. Arts. Bd. 79 p. 49.)

Fig. 1.

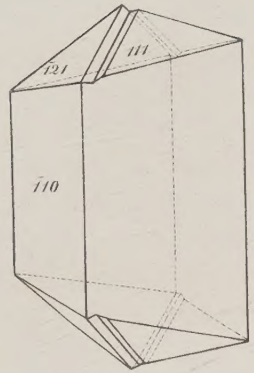


Fig. 2.

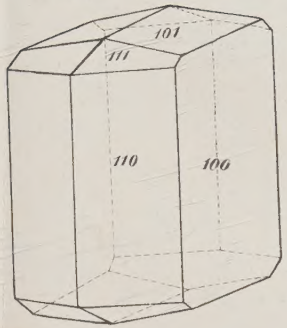


Fig. 3.

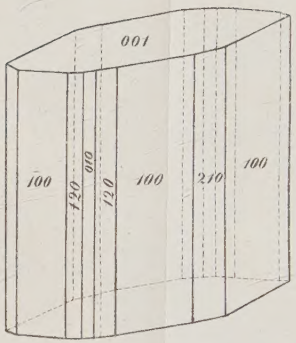


Fig. 4.

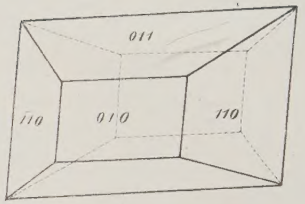


Fig. 5.

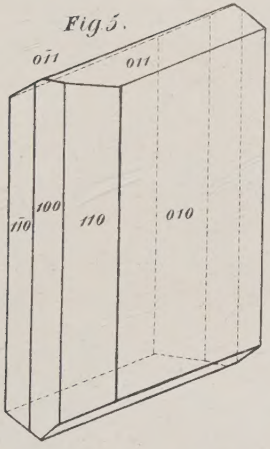


Fig. 6.

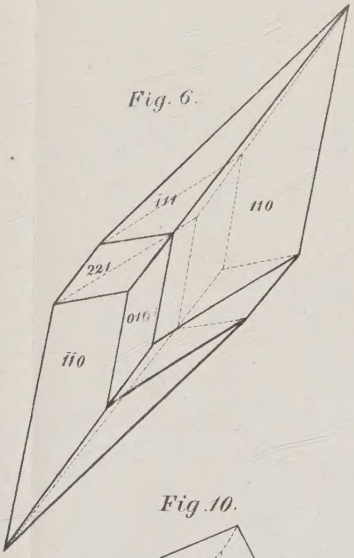


Fig. 7.

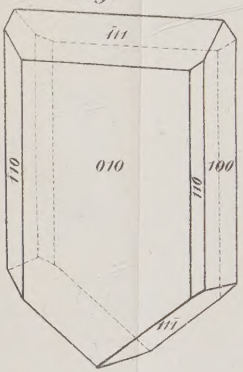


Fig. 8.

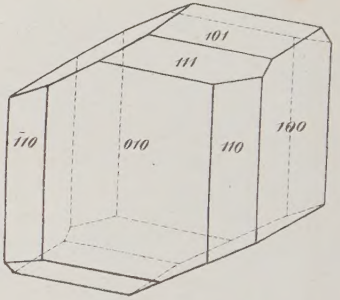


Fig. 9.

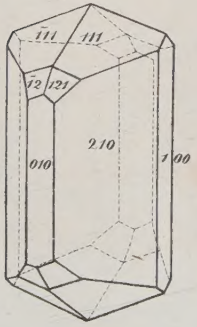


Fig. 10.

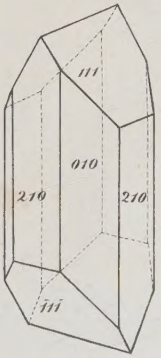


Fig. 11.

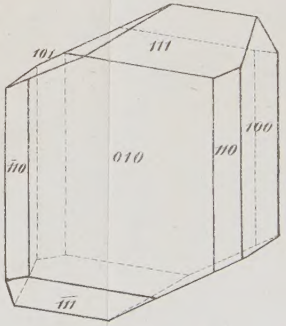
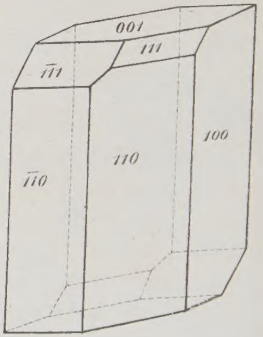


Fig. 12.



Lith. Anst. v. G. Honig Göttingen.